



(51) МПК
C08L 23/36 (2006.01)
C08L 23/32 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013110775/04, 11.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 11.08.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 13.08.2010 US 61/373,379

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2014 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 10.11.2015 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CA 2604409 A 22.06.2008WO 2007022618 A1 01.03.2007US 3983062 A 28.09.2008US 6552108 B1 22.04.2003US 7662480 B2 16.02.2010RU 2278877 C2 27.06.2006RU 2320687 C2 27.03.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 13.03.2013

(86) Заявка РСТ:
 CA 2011/050486 (11.08.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/019301 (16.02.2012)

Адрес для переписки:
 105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
 Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

**ЭДКИНСОН Дана К. (СА),
 КРИСТА Райнер (СА),
 РИСЕНДЕС Руи (СА)**

(73) Патентообладатель(и):

ЛЭНКСЕСС ИНК. (СА)

(54) БУТИЛОВЫЙ ИОНОМЕРНЫЙ ЛАТЕКС

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к вариантам композиции бутилкаучукового латекса для получения формованного изделия или покрытия для поверхности изделия, а также к способу получения такой композиции. Композиция бутилкаучукового латекса, включающая бутиловый иономер, полученный из галогенированного бутилового каучука по реакции с нуклеофильным реагентом на основе азота или фосфора, и эмульгированная в воде в

присутствии поверхностно-активного вещества на основе жирной кислоты и дополнительного поверхностно-активного вещества. Технический результат - получение композиции бутилкаучукового латекса, включающей меньшее содержание эмульгатора, имеющей повышенную стабильность латекса, улучшенное взаимодействие и адгезию к полярным подложкам и поверхностям. 3 н. и 16 з.п. ф-лы, 17 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 23/36 (2006.01)*C08L 23/32* (2006.01)*C08L 23/22* (2006.01)*C08J 3/03* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013110775/04, 11.08.2011**(24) Effective date for property rights:
11.08.2011

Priority:

(30) Convention priority:
13.08.2010 US 61/373,379(43) Application published: **20.09.2014 Bull. № 26**(45) Date of publication: **10.11.2015 Bull. № 31**(85) Commencement of national phase: **13.03.2013**(86) PCT application:
CA 2011/050486 (11.08.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/019301 (16.02.2012)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**EhDKINSON Dana K. (CA),
KRISTA Rajner (CA),
RISENDES Rui (CA)**

(73) Proprietor(s):

LEhNKSESS INK. (CA)(54) **BUTYL IONOMER LATEX**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to versions of a butyl rubber latex composition for making a moulded article or coating on the surface of an article, as well as a method of producing said composition. A butyl rubber latex composition, which includes a butyl ionomer obtained from halogenated butyl rubber through a reaction with a nitrogen or phosphorus based

nucleophile emulsified in water in the presence of a fatty acid based surfactant and additional surfactant.

EFFECT: obtaining a butyl rubber latex composition with a lower emulsifier content, having high latex stability, improved reaction and adhesion to polar solvents and surfaces.

19 cl, 17 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения синтетического латекса из бутилового иономера или частично галогенированных бутилкаучуковых иономеров.

Уровень техники

5 Сополимер изобутилена с изопреном, или IIR, является синтетическим эластомером, общеизвестным под названием бутиловый каучук, который получали с 1940-х гг. с помощью статистической катионной сополимеризации изобутилена с небольшими количествами изопрена. Благодаря своей молекулярной структуре IIR обладает превосходной воздухопроницаемостью, высоким модулем потерь, стойкостью к окислению и повышенной усталостной прочностью.

10 Бутиловый каучук означает сополимер изоолефина и одного или большего количества предпочтительно сопряженных мультиолефинов в качестве сомономеров. Имеющийся в продаже бутиловый каучук содержит небольшое количество изоолефина и небольшое количество, не более 2,5 мол.% сопряженного мультиолефина. Бутиловый каучук или 15 бутиловый полимер обычно получают по суспензионной технологии с использованием метилхлорида в качестве разбавителя и катализатора Фриделя-Крафтса в качестве части инициатора полимеризации. Этот способ также описан в патенте U.S. 2,356,128 и в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume A 23, 1993, pages 288-295.

Галогенирование этого бутилового каучука создает в эластомере 20 реакционноспособные аллилгалогенидные группы. Обычные методики галогенирования бутилового каучука описаны, например, в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Volume A231 Editors Elvers, et al.) и/или "Rubber Technology" (Third Edition) by Maurice Morton, Chapter 10 (Van Nostrand Reinhold Company © 1987), particularly pp.297-300.

25 В канадских патентах CA 2,418,884 и 2,458,741 описано получение вулканизируемых пероксидом соединений на основе бутила, которые обладают большим содержанием мультиолефина. В частности, в CA 2,418,884 описано непрерывное получение IIR, обладающего содержанием изопрена >4,1 мол.%. Галогенирование этого обладающего 30 большим содержанием мультиолефина бутилового каучука создает в эластомере реакционноспособные аллилгалогенидные группы. Поскольку теперь имеются такие повышенные содержания изопрена, можно получить аналоги BIIR, которые содержат более 3 мол.% аллилбромидных групп.

Наличие аллилгалогенидных групп делает возможным проведение реакций нуклеофильного алкилирования. Недавно было показано, что обработка 35 бромированного бутилового каучука (BIIR) азотом и/или нуклеофильными реагентами на основе фосфора в твердом состоянии приводит к образованию иономеров на основе IIR, обладающих интересными физическими и химическими характеристиками (см. публикации: Parent, J. S.; Liskova, A.; Whitney, R. A.; Resendes, R. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 43, 5671-5679, 2005; Parent, J. S.; Liskova, A.; Resendes, R. Polymer 40 45, 8091-8096, 2004; Parent, J. S.; Penciu, A.; Guillen - Castellanos, S. A.; Liskova, A.; Whitney, R. A. Macromolecules 37, 7477-7483, 2004). Функциональные группы иономера образуются по реакции нуклеофильного реагента на основе азота или фосфора и аллилгалогенидных центров в BIIR с образованием аммониевой или фосфониевой ионной группы соответственно. Физические характеристики этих иономеров на основе BIIR (прочность 45 необработанного вещества, модуль, взаимодействия с наполнителем и т.п.) превосходят характеристики неиономерного аналога.

Ранее было установлено, что добавление пара-метилстирола к смешанному сырью для полимеризации бутилового каучука (MeCl, IB и IP смешанное сырье с

использованием $AlCl_3/H_2O$ в качестве инициатора) приводит к получению полимера с большой молекулярной массой, содержащего до 10 мол.% стирольных групп, статистически распределенных по цепи полимера (Kaszas, US 6,960,632; Kaszas et al. Rubber Chemistry and Technology, 2001, 75, 155). Установлено, что включение пара-метилстирола происходит равномерно по молекулярно-массовому распределению вследствие близости его реакционной способности к реакционной способности изобутилена. Изопреновые фрагменты в бутиловых тройных сополимерах можно галогенировать по обычным методикам.

Можно получить сополимер, содержащий C_4 - C_7 -изомоноолефин, такой как изобутилен, и сомономер, такой как пара-алкилстирол, предпочтительно пара-метилстирол, где некоторые из алкильных замещающих групп, содержащихся в стирольных мономерных звеньях, содержат бензильный галоген, или содержащий другие функциональные группы сополимер. Дополнительные функциональные группы можно ввести с помощью нуклеофильного замещения бензильного галогена с помощью различных нуклеофильных реагентов, как это описано в патенте US 5162445. Использование третичных аминов и фосфинов приводит к образованию из этих сополимеров иономеров, обладающих улучшенными физическими характеристиками.

Получение и применение бутилового латекса описано ранее (см., например, патент US 2,944,038, патент US 3,005,804, патент US 3,983,062, патент US 7,119,138, международные заявки на патент WO 2006/115729, WO 2005/063871, WO 2005/061608). Однако одним из важнейших факторов для получения этих латексов является легкость изготовления латекса и конечная стабильность латекса. Стабильность латекса обычно обеспечивается путем использования поверхностно-активных веществ. Хотя поверхностно-активные вещества при изготовлении действуют как стабилизаторы, они обычно оказывают неблагоприятное влияние на характеристики сухой пленки латекса, например вследствие их склонности мигрировать и ухудшать конечные характеристики материала (т.е. адгезию, стойкость к росту микроорганизмов). Поверхностно-активные вещества также могут привести к нежелательному помутнению, которое приводит к неоднородности поверхности полученного латекса, который нанесен на подложку. После образования пленки латекса поверхностно-активные вещества выщелачиваются или экстрагируются при взаимодействии с водными растворами. Поэтому желательно уменьшить или исключить необходимость использования поверхностно-активных веществ для получения бутилового латекса.

В патенте US 7,238,736 описана улучшенная дисперсия наполнителя, наблюдаемая при использовании бутиловых иономеров, в отличие от обычного бутилового мономера приводящая к изделиям, обладающим повышенной прочностью на разрыв. Желательно готовить улучшенную дисперсию наполнителя в бутиловом латексе.

В патенте US 7,915,333 описаны композиции, для которых при использовании бутиловых иономеров и нанокompозитов наблюдаются улучшенные барьерные характеристики при сохранении прочностных характеристик. Желательно обеспечить улучшенные барьерные характеристики бутилового латекса.

В международной заявке WO 2010/091499 описаны композиции бутиловых иономеров, обладающие антимикробной и антибактериальной способностью. Желательно обеспечить улучшенные антибактериальные характеристики бутилового латекса.

В патенте US 7,662,480 описана улучшенная адгезия бутиловых иономеров к подложке по сравнению с неиономерным бутиловым каучуком. Желательно обеспечить улучшенную адгезию покрытия из бутилового латекса.

Поэтому необходимы улучшенные бутиловые латексы, предпочтительно обладающие

некоторыми или всеми указанными выше желательными характеристиками.

Краткое описание изобретения

Одним объектом настоящего изобретения является композиция бутилкаучукового латекса, содержащая бутил каучуковый иономер. Бутилкаучуковый иономер можно
5 получить из галогенированного бутилового каучука, который можно ввести в реакцию с нуклеофильным реагентом на основе азота или фосфора. Содержание ионогенных групп в иономере может превышать 0,1 мол.%. Иономер может эмульгироваться в воде и может образовывать эмульсию, стабильную при комнатной температуре. Содержание твердых веществ в композиции может находиться в диапазоне от 7 до 80 мас.%.
10

Предпочтительно, если латекс не содержит поверхностно-активных веществ и/или остатков поверхностно-активного вещества или обладает уменьшенным содержанием поверхностно-активного вещества и/или остатков поверхностно-активного вещества. Концентрация поверхностно-активного вещества может находиться в диапазоне от 1 до 15 мас.%, от 1 до 20 мас.% или от 1 до 30 мас.%. Композицию можно использовать
15 для формования невулканизированных изделий, таких как бесшовные изделия, изготовленные по методике макания, пленки, получаемые экструзией с раздувом, или каландрированные пленки, или покрытия для поверхностей, такие как краски.

Другим объектом настоящего изобретения является способ получения композиции бутилкаучукового латекса, включающий: приготовление первого раствора
20 бутилкаучукового иономера, содержащего нуклеофильный реагент на основе азота или фосфора, в полярном органическом растворителе и добавление жирной кислоты к раствору; приготовление второго водного раствора, обладающего щелочной реакцией и содержащего поверхностно-активное вещество; и смешивание первого и второго растворов с образованием эмульсии латекса.

Еще одним объектом настоящего изобретения является покрытие для поверхности изделия, покрытие включает бутилкаучуковый латекс, содержащий бутилкаучуковый иономер.
25

Полученный бутилкаучуковый латекс (и изготовленные из него покрытия) обладает улучшенной стабильностью при уменьшенном помутнении по сравнению с обычными
30 неиономерными бутилкаучуковыми латексами. Полученный бутилкаучуковый латекс (и изготовленные из него покрытия) также обладают превосходными физическими характеристиками, превосходными барьерными характеристиками, превосходной антимикробной способностью и превосходной адгезией по сравнению с обычными неиономерными бутилкаучуковыми латексами. Способ получения бутилкаучукового
35 латекса легче регулировать и осуществлять, чем обычные способы получения бутилкаучукового латекса, вследствие упрощения, обусловленного уменьшением или исключением использования поверхностно-активных веществ.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к бутилкаучуковому латексу, обычно содержащему
40 бутилкаучуковый иономер или частично галогенированный бутилкаучуковый иономер. Термины бутилкаучуковый иономер или частично галогенированный бутилкаучуковый иономер в настоящем изобретении совместно именуют как "иономер".

Иономер, соответствующий настоящему изобретению, получают из галогенированного бутилкаучукового полимера. Бутилкаучуковые полимеры обычно
45 образуют по меньшей мере из одного изоолефинового мономера, по меньшей мере из одного мультиолефинового мономера и необязательно дополнительных сополимеризуемых мономеров.

В одном варианте осуществления иономер может содержать повторяющиеся звенья,

образованные из изоолефинового мономера и сопряженного диенового мономера. В другом варианте осуществления бутиловый иономер может содержать повторяющиеся звенья, образованные из изоолефинового мономера и стирольного мономера. В еще одном варианте осуществления бутиловый иономер может содержать повторяющиеся звенья, образованные из изоолефинового мономера, сопряженного диенового мономера и стирольного мономера. В вариантах осуществления, включающих повторяющиеся звенья, образованные из сопряженного диенового мономера, количество олефиновых связей, образованных из таких звеньев, может представлять собой обычное количество или увеличенное количество, превышающее 2,2 мол.%, превышающее 3,0 мол.%, превышающее 4,1 мол.%, превышающее 5,0 мол.%, превышающее 6,0 мол.%, превышающее 7,0 мол.%, превышающее 7,5 мол.% или превышающее 8,0 мол.%. 5 10

Бутилкаучуковый полимер не ограничивается конкретным изоолефином. Любой изоолефин, известный специалистам в данной области техники, входит в объем настоящего изобретения, включая изоолефины, содержащие, например, от 4 до 16 атомов углерода. В объеме одного варианта осуществления настоящего изобретения входят изоолефины, содержащие 4-7 атомов углерода. Примеры изоолефинов, пригодных для использования в настоящем изобретении, включают изобутен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 4-метил-1-пентен и смеси. Предпочтительным изоолефином является изобутен (изобутилен). 15

Аналогичным образом, бутилкаучуковый полимер не ограничивается конкретным мультиолефином. Мультиолефины, сополимеризуемые с изоолефинами, известные специалисту в данной области техники, можно использовать для практического осуществления настоящего изобретения. Подходящие мультиолефины включают, например, содержащие 4-14 атомов углерода. Примеры подходящих мультиолефинов включают изопрен, бутадиен, 2-метилбутадиен, 2,4-диметилбутадиен, пиперилен, 3-метил-1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-неопентилбутадиен, 2-метил-1,5-гексадиен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен, 2-метил-1,4-пентадиен, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилциклопентадиен, циклогексадиен, 1-винилциклогексадиен и их смеси. Мультиолефиновые мономеры, включающие сопряженный диен являются предпочтительными. Особенно предпочтительным сопряженным диеном является изопрен. 20 25 30

В другом варианте осуществления настоящего изобретения бутиловый каучук также может включать дополнительный сомономер, известный специалистам в данной области техники, не являющийся указанными выше мультиолефинами. Сомомеры включают мономеры, сополимеризуемые с изоолефинами и/или диенами. Сомомеры, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают, например, стирольные мономеры, такие как алкилзамещенные винилароматические сомомеры, включая, но не ограничиваясь только им, C₁-C₄-алкилзамещенный стирол. Конкретные примеры таких сомономеров включают, например, α-метилстирол, п-метилстирол, хлорстирол, циклопентадиен и метилциклопентадиен. В этом варианте осуществления настоящего изобретения бутилкаучуковый полимер может включать, например, статистические сополимеры изобутилена, изопрена и пара-метилстирола. 35 40

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения изоолефиновый мономер, описанный выше, полимеризуют со стирольным мономером, например, алкилзамещенным винилароматическим сомономером, включая, но не ограничиваясь только им, C₁-C₄-алкилзамещенный стирол. Конкретные примеры стирольных мономеров включают, например, α-метилстирол, п-метилстирол, хлорстирол, циклопентадиен и метилциклопентадиен. В этом варианте осуществления 45

бутилкаучуковый полимер может включать, например, статистические сополимеры изобутилена и пара-метилстирола.

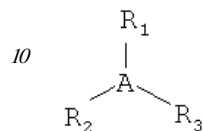
Бутил каучуковые полимеры, описанные выше, получают из смеси мономеров, описанных в настоящем изобретении. В одном варианте осуществления смесь мономеров 5 содержит от примерно 80% до примерно 99 мас.% изоолефинового мономера и от примерно 1% до 20 мас.% мультиолефинового мономера. В другом варианте осуществления смесь мономеров содержит от примерно 85% до примерно 99 мас.% изоолефинового мономера и от примерно 1% до 15 мас.% мультиолефинового мономера. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения можно использовать 10 3 мономера. В этих вариантах осуществления смесь мономеров содержит от примерно 80% до примерно 99 мас.% изоолефинового мономера, от примерно 0,5% до примерно 5 мас.% мультиолефинового мономера и от примерно 0,5% до примерно 15 мас.% третьего мономера, сополимеризуемого с изоолефиновым или мультиолефиновым мономером. В одном варианте осуществления смесь мономеров содержит от примерно 15 85% до примерно 99 мас.% изоолефинового мономера, от примерно 0,5% до примерно 5 мас.% мультиолефинового мономера и от примерно 0,5% до примерно 10 мас.% третьего мономера, сополимеризуемого с изоолефиновым или мультиолефиновым мономерами. В еще одном варианте осуществления смесь мономеров содержит от примерно 80% до примерно 99 мас.% изоолефинового мономера и от примерно 1% до 20 20 мас.% стирольного мономера.

После того, как бутилкаучуковый полимер получен из смеси мономеров, бутилкаучуковый полимер можно подвергнуть галогенированию для получения галогенированного бутилкаучукового полимера или галогенбутилкаучукового полимера. Бромирование или хлорирование можно проводить по методике, известной 25 специалистам в данной области техники, например по методикам, описанным в публикации Rubber Technology, 3rd Ed., Edited by Maurice Morton, Kluwer Academic Publishers, pp.297-300 и других цитированных в ней документах.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения иономеры можно получить из галогенированного бутилкаучукового полимера, содержащего от 0,5 до 2,2 мол.% 30 мультиолефинового мономера. Например, галогенированный бутиловый каучук, предназначенный для использования в настоящем изобретении, включает галогенированный бутиловый каучук, содержащий изобутилен и менее 2,2 мол.% изопрена, который продает фирма LANXESS Deutschland GmbH и под названием BB2030. В другом варианте осуществления настоящего изобретения иономеры можно получить 35 из галогенированного бутил каучукового полимера, обладающего большим содержанием мультиолефина, например превышающим 2,5 мол.%. В еще одном варианте осуществления иономеры можно получить из галогенированного бутилового каучука, обладающего содержанием мультиолефина, превышающим 3,5 мол.%. В еще одном варианте осуществления содержание мультиолефина в галогенированном бутиловом 40 каучуке превышает 4,0 мол.%. В еще одном варианте осуществления содержание мультиолефина в галогенированном бутиловом каучуке превышает 7,0 мол.%. Получение подходящего обладающего большим содержанием мультиолефина бутил каучукового полимера, предназначенного для использования в настоящем изобретении, описано в находящейся одновременно на рассмотрении заявке СА 2,418,884, которая 45 включена в настоящее изобретение в виде ссылки.

Во время галогенирования бутилового полимера часть или весь мультиолефин, содержащийся в бутиловом полимере, превращается в аллилгалогениды. Эти аллилгалогенидные центры в галогенбутиловом полимере дают повторяющиеся звенья,

образованные из мультиолефиновых мономеров, изначально содержащихся в бутиловом полимере. Полное содержание аллилгалогенидов в галогенбутиловом полимере может не превышать исходное содержание мультиолефина в исходном бутиловом полимере. Аллилгалогенидные центры обеспечивают реакцию с нуклеофильным реагентом и его присоединение к галогенбутиловому полимеру. В одном варианте осуществления настоящего изобретения аллилгалогенидные центры, содержащиеся в галогенбутиловом полимере, вступают в реакцию по меньшей мере с одним содержащим азот или фосфор нуклеофильным реагентом, описываемым следующей формулой,



в которой,

A означает азот или фосфор; и,

R_1 , R_2 и R_3 выбраны из группы, состоящей из линейных или разветвленных C_1 - C_{18} -алкильных заместителей, арильного заместителя, который является моноциклическим или состоит из конденсированных C_4 - C_8 колец, и/или гетероатома, выбранного, например, из B, N, O, Si, P и S.

Нуклеофильные реагенты, предназначенные для использования в настоящем изобретении, включают, например, нуклеофильные реагенты, содержащие по меньшей мере один нейтральный азотсодержащий или фосфорсодержащий центр, который содержит неподеленную пару электронов, который электронно или стерически доступен для участия в реакциях нуклеофильного замещения. Подходящие для использования в настоящем изобретении нуклеофильные реагенты включают, например, триметиламин, триэтиламин, триизопропиламин, три-н-бутиламин, триметилфосфин, триэтилфосфин, триизопропилфосфин, три-н-бутилфосфин, трифенилфосфин, дифенилфосфиностирол, аллилдифенилфосфин, диаллилфенилфосфин, дифенилвинилфосфин, триаллилфосфин, 2-диметиламиноэтанол, 1-диметиламино-2-пропанол, 2-(изопропиламино)этанол, 3-диметиламино-1-пропанол, N-метилдиэтаноламин, 2-(диэтиламино)этанол, 2-диметиламино-2-метил-1-пропанол, 2-[2-(диметиламино)этокси]этанол, 4-(диметиламино)-1-бутанол, N-этилдиэтаноламин, триэтаноламин, 3-диэтиламино-1-пропанол, 3-(диэтиламино)-1,2-пропандиол, 2-{[2-(диметиламино)этил]метиламино}этанол, 4-диэтиламино-2-бутин-1-ол, 2-(диизопропиламино)этанол, N-бутилдиэтаноламин, N-трет-бутилдиэтаноламин, 2-(метилфениламино)этанол, 3-(диметиламино)бензиловый спирт, 2-[4-(диметиламино)фенил]этанол, 2-(N-этиланилино)этанол, N-бензил-N-метилэтаноламин, N-фенилдиэтаноламин, 2-(дибутиламино)этанол, 2-(N-этил-N-м-толуидино)этанол, 2,2'-(4-метилфенилимино)диэтанол, трис[2-(2-метоксиэтокси)этил]амин, 3-(добензиламино)-1-пропанол, N-винилкапролактam, N-винилфталимид, 9-винилкарбазол, или N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид и их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения количество нуклеофильного реагента, вступающего в реакцию с бутиловым каучуком, может находиться в диапазоне от 0,05 до 5 молярных эквивалентов. В другом варианте осуществления количество нуклеофильного реагента, вступающего в реакцию с бутиловым каучуком, может находиться в диапазоне от 0,5 до 4 молярных эквивалентов. В еще одном варианте осуществления количество нуклеофильного реагента, вступающего в реакцию с бутиловым каучуком, составляет от 1 до 3 молярных эквивалентов. Отношения количества нуклеофильного реагента к количеству бутилового каучука указаны в пересчете на полное количество молей аллилгалогенида,

содержащееся в галогенбутиловом полимере.

Как указано выше, нуклеофильный реагент взаимодействует с аллилгалогенидными функциональными группами галогенбутилового полимера с образованием звеньев иономерных фрагментов, где аллилгалогенидные функциональные группы находятся в галогенбутиловом полимере. Полное содержание иономерных фрагментов в бутиловом иономере может не превышать исходного количества аллилгалогенида в галогенбутиловом полимере; однако могут содержаться остаточные аллилгалогениды и/или остаточные мультиолефины. В вариантах осуществления настоящего изобретения, в которых в основном все аллилгалогенидные центры взаимодействуют с нуклеофильным реагентом, образуется бутилкаучуковый иономер. В вариантах осуществления, в которых не все аллилгалогенидные центры взаимодействуют с нуклеофильным реагентом, образуется частично галогенированный бутилкаучуковый иономер.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полученный иономер содержит ионогенные группы в количестве по меньшей мере 0,1 мол. % иономерных фрагментов, вплоть до количества, не превышающего исходное содержание аллилгалогенида в галогенбутиловом полимере, использованном для получения бутилового иономера. В другом варианте осуществления иономер содержит ионогенные группы в количестве по меньшей мере 0,5 мол. % иономерных фрагментов, вплоть до количества, не превышающего исходное содержание аллилгалогенида в галогенбутиловом полимере, использованном для получения бутилового иономера. В еще одном варианте осуществления иономер содержит ионогенные группы в количестве по меньшей мере 1,0 мол. % иономерных фрагментов, вплоть до количества, не превышающего исходное содержание аллилгалогенида в галогенбутиловом полимере, использованном для получения бутилового иономера. В еще одном варианте осуществления иономер содержит ионогенные группы в количестве по меньшей мере 1,5 мол. % иономерных фрагментов, вплоть до количества, не превышающего исходное содержание аллилгалогенида в галогенбутиловом полимере, использованном для получения бутилового иономера.

В некоторых случаях остаточные аллилгалогениды могут содержаться в количестве, равном от 0,1 мол. %, вплоть до количества, не превышающего исходное содержание аллилгалогенида в галогенбутиловом полимере, использованном для получения бутилового иономера. В других вариантах осуществления остаточный мультиолефин может содержаться в количестве, равном от 0,1 мол. %, вплоть до количества, не превышающего исходное содержание мультиолефина в бутиловом полимере, использованном для получения бутилового иономера. В одном варианте осуществления остаточное содержание мультиолефина в иономере равно по меньшей мере 0,2 мол. %. В другом варианте осуществления остаточное содержание мультиолефина в иономере равно по меньшей мере 0,6 мол. %. В еще одном варианте осуществления остаточное содержание мультиолефина в иономере равно по меньшей мере 0,8 мол. %. В еще одном варианте осуществления остаточное содержание мультиолефина в иономере равно по меньшей мере 1,0 мол. %. В еще одном варианте осуществления остаточное содержание мультиолефина в иономере равно по меньшей мере 2,0 мол. %. В еще одном варианте осуществления остаточное содержание мультиолефина в иономере равно по меньшей мере 3,0 мол. %. В еще одном варианте осуществления остаточное содержание мультиолефина в иономере равно по меньшей мере 4,0 мол. %.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения иономер может содержать повторяющиеся звенья, образованные по меньшей мере из одного изоолефинового

мономера, по меньшей мере 0,2% повторяющихся звеньев, образованных по меньшей мере из одного мультиолефинового мономера и по меньшей мере из одного нуклеофильного реагента на основе азота или фосфора. Бутилкаучуковый иономер или частично галогенированный бутилкаучуковый иономер можно получить путем 5 приготовления смеси мономеров, содержащей изоолефин и мультиолефин, вступления в реакцию мономерной смеси с образованием полимера, галогенирования полимера с образованием в полимере галогенидных функциональных центров и вступления в реакцию галогенидных функциональных центров с нуклеофильным реагентом.

Хотя желателно уменьшить или исключить необходимость в поверхностно-активных 10 веществах, бутилкаучуковый латекс, соответствующий настоящему изобретению, может включать небольшие количества поверхностно-активных веществ для использования в качестве эмульгаторов с целью улучшения эмульгирования смеси каучук/растворитель в воде. Этими поверхностно-активными веществами могут быть, но не ограничиваются 15 только ими, анионные, катионные, неионогенные или амфотерные поверхностно-активные вещества. Поверхностно-активные вещества, которые можно использовать, являются такими, которые известны и обычно используются для приготовления дисперсий полимеров. Поверхностно-активные вещества обычно добавляют в водную фазу. В качестве поверхностно-активных веществ в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, можно использовать, например, следующие системы: алифатические и/ 20 или ароматические углеводороды, содержащие от 8 до 30 атомов углерода, которые включают гидрофильную концевую группу, такую как сульфонатная, сульфатная, карбоксилатная, фосфатная или аммониевая концевая группа. Кроме того, для использования в качестве эмульгаторов являются подходящими неионогенные поверхностно-активные вещества, содержащие функциональные группы, такие как 25 полиспирты, простые полиэфиры и/или сложные полиэфиры. В принципе, можно использовать любые обычные промышленные поверхностно-активные вещества, которые являются подходящими для стабилизации дисперсий полимеров в воде. В качестве поверхностно-активных веществ предпочтительно использовать следующие: соли жирных кислот, такие как натриевые и/или калиевые соли олеиновой кислоты, 30 соответствующие соли алкиларилсульфоновых кислот, нафтилсульфоновой кислоты и продукты их конденсации, например с формальдегидом, и соответствующие соли алкилянтарных кислот и алкилсульфоянтарных кислот. Ясно, что эмульгаторы также можно использовать в любой смеси друг с другом. Подходящие поверхностно-активные вещества включают жирные кислоты, канифольные кислоты и детергентные 35 эмульгаторы. Жирная кислота может содержать 4-28 атомов углерода, предпочтительно 4-24 атомов углерода и более предпочтительно 12-24 атомов углерода. Примеры подходящих жирных кислот включают олеиновую кислоту, пальмитолеиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, линолевую кислоту, линоленовую кислоту, лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, стеариновую кислоту, арахидиновую кислоту, 40 лигноцериную кислоту, арахидоновую кислоту, транс-гексадеценую кислоту, элаидиновую кислоту, лактобацилловую кислоту, туберкулостеариновую кислоту и цереброновую кислоту или их смеси. Системы поверхностно-активных веществ также могут быть основаны на фосфатном поверхностно-активном веществе, сульфонатном поверхностно-активном веществе, поверхностно-активных веществах, образованных 45 из карбоновой кислоты и основания, или анионогенном поверхностно-активном веществе или любой их комбинации. Добавление полиоксиэтилированных алкилфенолов приводит к подавлению пенообразования, когда в качестве эмульгаторов и в качестве стабилизатора готового латекса используют мыла. Пример подходящего

полиоксиэтилированного алкилфенола включает Triton X™.

Примером поверхностно-активного вещества на основе поливинилового спирта является Elvanol™. Концентрация поверхностно-активного вещества может составлять от 1 до 15 мас.%, от 1 до 20 мас.%, от 1 до 26 мас.%, от 1 до 29 мас.% или от 1 до 30 мас.% в пересчете на массу конечной композиции в сухом состоянии.

Растворители, подходящие для образования латекса, включают гексан, гептан, октан, изооктан, нонан, декан, дихлорметан, толуол, циклогексан, пентан, тетрахлорид углерода, трихлорэтилен и метилэтилкетон. Добавление основания вместе с жирной кислотой приводит *in situ* к образованию мыла, которое действует в качестве основного эмульгатора. Подходящие основания включают, но не ограничиваются только ими, гидроксид натрия, гидроксид лития, этаноламин, гидроксид калия или их смеси.

После эмульгирования растворитель удаляют из эмульсии. Кроме того, раствор можно нагреть до температуры выше 100°C для удаления воды, если требуется концентрированный латекс. Предпочтительное содержание твердых веществ составляет от 5 до 90 мас.%, от 6 до 80 мас.%, от 6 до 30 мас.%, от 30 до 70 мас.% или от 40 до 60 мас.%.

Композиция латекса бутилкаучукового иономера, соответствующая настоящему изобретению, может включать один или большее количество наполнителей.

Наполнители, подходящие для использования в настоящем изобретении, состоят из частиц минерала, такого как, например, диоксид кремния, силикаты, глина, бентонит, вермикулит, нонтронит, бейделлит, волконскоит, гекторит, сапонит, лапонит, сауконит, магадиит, кеньяит, ледикит, гипс, оксид алюминия, диоксид титана, тальк и т.п., а также их смеси.

Другие примеры подходящих наполнителей включают:

- высоко диспергируемые диоксиды кремния, полученные, например, путем осаждения растворов силикатов или гидролиза в пламени галогенидов кремния, обладающие удельными площадями поверхности от 5 до 1000, предпочтительно от 20 до 400 м²/г (удельная площадь поверхности по теории БЭТ (Брунауэра-Эметта-Теллера)), и размерами первичных частиц от 10 до 400 нм; диоксиды кремния также необязательно могут содержаться в виде смешанных оксидов с металлами, такими как Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr и Ti;

- синтетические силикаты, такие как силикат алюминия и силикат щелочноземельного металла;

- силикат магния или силикат кальция, обладающие удельными площадями поверхности по теории БЭТ, равными от 20 до 400 м²/г, и диаметрами первичных частиц, равными от 10 до 400 нм;

- природные силикаты, такие как каолин и другие природные диоксиды кремния;

- природные глины, такие как монтмориллонит и другие природные глины;

- органофильно модифицированные глины, такие как органофильно модифицированные монтмориллонитовые глины (например, наноглины Cloisite®, выпускаемые фирмой Southern Clay Products) и другие органофильно модифицированные природные глины;

- стекловолокна и продукты из стекловолокон (маты, экструдаты) или стеклянные микросферы;

- оксиды металлов, такие как оксид цинка, оксид кальция, оксид магния и оксид алюминия;

- карбонаты металлов, такие как карбонат магния, карбонат кальция и карбонат цинка;

- гидроксиды металлов, например гидроксид алюминия и гидроксид магния или их комбинации.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения минеральным наполнителем является диоксид кремния. В другом варианте осуществления минеральным наполнителем является диоксид кремния, полученный осаждением силиката натрия диоксидом углерода.

Частицы высушенного аморфного диоксида кремния, подходящие для использования в качестве минеральных наполнителей в настоящем изобретении, могут иметь средний размер частиц агломерата в диапазоне от 1 до 100 мкм. В одном варианте осуществления настоящего изобретения частицы высушенного аморфного диоксида кремния имеют средний размер частиц агломерата в диапазоне от 10 до 50 мкм. В другом варианте осуществления настоящего изобретения частицы высушенного аморфного диоксида кремния имеют средний размер частиц агломерата в диапазоне от 10 до 25 мкм. В одном варианте осуществления настоящего изобретения предполагается, что менее 10 об.% частиц агломерата обладают размером, равным менее 5 мкм или более 50 мкм. Подходящий высушенный аморфный диоксид кремния, например, площадью поверхности по теории БЭТ, измеренной в соответствии со стандартом DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, равной от 50 до 450 м²/г и поглощением дибутилфталата, измеренным в соответствии со стандартом DIN 53601, равным между 150 и 400 г на 100 г диоксида кремния, и потерями при сушке, измеренными в соответствии со стандартом DIN ISO 787/11, равными от 0 до 10 мас.%. Подходящие наполнители из диоксида кремния продаются под названиями HiSil 210, HiSil 233 и HiSil 243 фирмой PPG Industries Inc. Также подходящими являются Vulkasil S и Vulkasil N, выпускаемые фирмой Bayer AG.

Минеральные наполнители, применяющиеся в настоящем изобретении, также можно использовать по отдельности или в комбинации с известными неминеральными наполнителями, такими как:

- сажи; подходящие сажи предпочтительно получают по методикам получения ламповой сажи, печной сажи или газовой сажи и обладают удельными площадями поверхности по теории БЭТ, равными от 20 до 200 м²/г, например сажи SAF, ISAF, HAF, FEF или GPF;

или

- каучуковые гели, предпочтительно на основе полибутадиена, сополимеров бутадиен/стирол, сополимеров бутадиен/акрилонитрил и полихлоропрена.

Наполнители, обладающие большим аспектным отношением, применимые в настоящем изобретении, включают глины, тальки, слюды и т.п., обладающие аспектным отношением, составляющим по меньшей мере 1:3. Наполнители могут включать некруглые или неизометрические материалы, обладающие пластинчатой или игольчатой структурой. Аспектное отношение определяется, как отношение среднего диаметра круга такой же площади, как сторона пластины, к средней толщине пластины. Аспектное отношение для игольчатых и волокнистых наполнителей является отношением длины к диаметру. В одном варианте осуществления настоящего изобретения наполнители, обладающие большим аспектным отношением, обладают аспектным отношением, составляющим по меньшей мере 1:5. В другом варианте осуществления настоящего изобретения наполнители, обладающие большим аспектным отношением, обладают аспектным отношением, составляющим по меньшей мере 1:7. Еще в одном варианте осуществления настоящего изобретения наполнители, обладающие большим аспектным отношением, обладают аспектным отношением, составляющим от 1:7 до 1:200. Наполнители, соответствующие

настоящему изобретению, могут обладать, например, средним размером частиц в диапазоне от 0,001 до 100 мкм. В другом варианте осуществления наполнители обладают средним размером частиц в диапазоне от 0,005 и 50 мкм. В другом варианте осуществления наполнители обладают средним размером частиц в диапазоне от 0,01 и 10 мкм. Подходящий наполнитель может обладать площадью поверхности по теории БЭТ, измеренной в соответствии со стандартом DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, равной от 5 до 200 м²/г.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения наполнители, обладающие большим аспектным отношением, содержат наноглину, такую как, например, органически модифицированную наноглину. Настоящее изобретение не ограничивается конкретными наноглинами; однако природные порошкообразные смектитные глины, такие как монтмориллонит натрия или кальция, или синтетические глины, такие как гидроталькит и лапонит, являются подходящими примерами исходных веществ. В одном варианте осуществления наполнители, обладающие большим аспектным отношением, включают органически модифицированные монтмориллонитные наноглины. Глины могут быть модифицированы путем замены переходного металла на ониевый ион, как это известно в данной области техники, с образованием в глине поверхностно-активных функциональных групп, которые способствуют диспергированию глины в обычно гидрофобном полимерном окружении. В одном варианте осуществления настоящего изобретения ониевые ионы основаны на фосфоре (например: фосфониевые ионы) и азоте (например: аммониевые ионы) и включают функциональные группы, содержащие от 2 до 20 атомов углерода (например: NR₄⁺ ММТ).

Могут быть получены глины, обладающие частицами, например, в нанометровом диапазоне размеров, такие как размером менее 25 мкм. В одном варианте осуществления размер частиц находится в диапазоне от 1 до 50 мкм. В другом варианте осуществления размер частиц находится в диапазоне от 1 до 30 мкм. В еще одном варианте осуществления размер частиц находится в диапазоне от 2 до 20 мкм.

В дополнение к диоксиду кремния наноглины также могут содержать некоторую долю оксида алюминия. В одном варианте осуществления наноглины могут содержать от 0,1 до 10 мас.% оксида алюминия. В другом варианте осуществления наноглины могут содержать от 0,5 до 5 мас.% оксида алюминия. В еще одном варианте осуществления наноглины могут содержать от 1 до 3 мас.% оксида алюминия.

Примеры имеющихся в продаже органически модифицированных наноглин, подходящих для использования в настоящем изобретении в качестве наполнителей, обладающих большим аспектным отношением, включают, например, продаваемые под названием Cloisite® глины 10А, 20А, 6А, 15А, 30В, или 25А. В одном варианте осуществления наполнители, обладающие большим аспектным отношением, можно добавить к предварительно подготовленному бутилкаучуковому иономеру с образованием нанокомпозита в количестве, составляющем от 3 до 80 м.ч. на 100 м.ч. каучука. В другом варианте осуществления количество обладающих большим аспектным отношением наполнителей в нанокомпозите составляет от 5 до 30 м.ч. на 100 м.ч. каучука. В еще одном варианте осуществления количество обладающих большим аспектным отношением наполнителей в нанокомпозите составляет от 5 до 15 м.ч. на 100 м.ч. каучука.

В одном аспекте настоящего изобретения бутилкаучуковый иономерный латекс обладает лучшей адгезией к неполярным подложкам, таким как сталь, стекло или

политетрафторэтилен, чем неиономерные бутиловые латексы. Улучшение адгезии можно определить по методике отделения плоских пластин, например, с помощью аппарата для исследования адгезии Tel-Tac™. Улучшение адгезии может составлять от 1 до 25%.

5 Бутилкаучуковый иономерный латекс может быть вулканизированным или невулканизированным. Если он вулканизирован, то бутилкаучуковый иономерный латекс может содержать компоненты, образованные из вулканизирующей системы. На
10 выбор вулканизирующей системы, подходящей для использования, не налагаются особые ограничения и ее выбор входит в компетенцию специалиста в данной области техники. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения,
15 вулканизирующая система может быть основана на сере, перексиде, смоле или облучении УФ-излучением. Типичная вулканизирующая система на основе серы содержит: (i) оксид металла, (ii) элементарную серу и (iii) по меньшей мере один ускоритель на основе серы. Применение оксидов металлов в качестве компонента вулканизирующей системы
20 хорошо известно в данной области техники. Подходящим оксидом металла является оксид цинка, который можно использовать в количестве, составляющем от около 1 до около 10. В другом варианте осуществления настоящего изобретения оксид цинка можно использовать в количестве, составляющем от около 2 до около 5 м. ч. на 100
25 м.ч. бутилового полимера в нанокompозите. Элементарную серу, являющуюся компонентом (ii) предпочтительной вулканизирующей системы, обычно используют в количестве, составляющем от примерно 0,2 до примерно 2 м.ч. на 100 м.ч. бутилового полимера в композиции. Подходящие ускорители на основе серы (компонент (iii) предпочтительной вулканизирующей системы) можно использовать в количестве,
30 составляющем от примерно 0,5 до примерно 3 м.ч. на 100 м.ч. бутилового полимера в композиции. Неограничивающие примеры применимых ускорителей на основе серы можно выбрать из группы, включающей тиурамсульфиды, такие как тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), тиокарбаматы, такие как диметилдитиокарбамат цинка (ДКЦ) и тиазильные и бензотиазильные производные, такие как меркаптобензотиазилдисульфид (МБТС). В одном варианте осуществления настоящего
35 изобретения ускорителем на основе серы является меркаптобензотиазилдисульфид.

Вулканизирующие системы на основе пероксида также могут быть подходящими для использования в настоящем изобретении для бутилкаучуковых иономерных латексов, обладающих остаточным содержанием мультиолефина, превышающим
40 примерно 0,2 мол.%. Например, вулканизирующая система на основе пероксида может содержать пероксидный вулканизирующий реагент, например дикумилпероксид, ди-трет-бутилпероксид, бензоилпероксид, 2,2'-бис(трет-бутилперокси)пропилбензол (Vulcup® 40KE), бензоилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексин-3, 2,5-диметил-2,5-ди(бензоилперокси)гексан, (2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан и т.п. Одним таким пероксидным вулканизирующим реагентом является
45 дикумилпероксид, который продается под названием DiCup 400. В одном варианте осуществления пероксидный вулканизирующий реагент используют в количестве, составляющем от 0,2 до 7 м.ч. на 100 м.ч. каучука. В другом варианте осуществления пероксидный вулканизирующий реагент используют в количестве, составляющем от 1 до 6 м.ч. на 100 м.ч. каучука. В еще одном варианте осуществления пероксидный вулканизирующий реагент используют в количестве, составляющем примерно 4 м.ч. на 100 м.ч. каучука. В настоящем изобретении также можно использовать вспомогательные пероксидные вулканизирующие реагенты. Подходящие
вспомогательные пероксидные вулканизирующие реагенты включают, например,

триаллилизотианурат (ТАИЦ), продающийся под названием DIAK 7 фирмой DuPont, или N,N'-м-фенилен дималеимид, известный под названием HVA-2 (DuPont Dow), триаллилизотианурат (ТАЦ) или жидкий полибутадиев, известный под названием Ricon D 153 (поставляется фирмой Ricon Resins). Вспомогательные пероксидные вулканизирующие реагенты можно использовать в количествах, эквивалентных количеству пероксидного вулканизирующего реагента, или меньших. Степень отверждения вулканизированных пероксидом изделий увеличивается за счет бутиловых полимеров, содержащих увеличенное количество кратных связей, например при содержании мультиолефина равном по меньшей мере 0,5 мол.%. Кроме того, степень ненасыщенности можно увеличить путем использования нуклеофильного реагента на основе фосфора или азота, содержащего боковую винильную группу, такого как, но не ограничиваясь только ими, дифенилфосфинстирол, аллилдифенилфосфин, диаллилфенилфосфин, дифенилвинилфосфин, триаллилфосфин, N-винилкапролактан, N-винилфталимид, 9-винилкарбазол, или N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения также обычным образом и в обычных количествах можно добавить стабилизаторы, антиоксиданты, реагенты, придающие липкость, и/или другие добавки, известные специалистам в данной области техники.

В вариантах осуществления, в которых композиция латекса включает иономер, наполнители, вулканизирующие реагенты и/или другие добавки, ингредиенты, используемые для получения иономера, можно смешать до растворения иономера в растворителе. Ингредиенты можно смешать по обычным методикам компаундирования. Подходящие методики компаундирования включают, например, смешивание ингредиентов композита с помощью, например, внутреннего смесителя, такого как смеситель Vanburg, миниатюрного внутреннего смесителя, такого как смеситель Нааке или Vrabender, или двухвалковых вальцов. Хорошее смешивание также обеспечивает экструдер и он позволяет использовать более кратковременное смешивание. Смешивание также можно проводить в две или большее количество стадий и смешивание можно проводить в разных аппаратах, например, одну стадию во внутреннем смесителе и одну стадию в экструдере. Информация о методиках компаундирования приведена в публикации Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.4, p.66 et seq. (Compounding). Другие методики, известные специалистам в данной области техники, также являются подходящими для компаундирования. Кроме того, к иономерному латексу можно добавить наполнители, вулканизирующие реагенты и/или другие добавки.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения иономерный латекс можно сформовать в профилированное изделие или нанести на имеющееся изделие. Изделие может полностью состоять из иономерного латекса. В альтернативном случае, часть изделия может содержать иономерный латекс. Иономерный латекс можно нанести только на поверхность изделия. Иономерный латекс можно нанести на поверхность, например путем приклеивания или с помощью крепежных средств. Иономер может представлять собой часть композиционного материала, содержащего пластмассу. Пластмасса может представлять собой полиэтилен, полипропилен, сополимер этилена с пропиленом, сополимер этилен-пропилен-диен или нейлоновый полимер. Композиционный материал может представлять собой термопластичный вулканизат, содержащий бутиловый иономер и пластмассу.

Иономерный латекс может представлять собой покрытие для поверхности изделия. Покрытие для поверхности может находиться в форме нанесенной мембраны (любой подходящей толщины), осадка, нанесенного химическим осаждением из паровой фазы,

или порошкообразного покрытия. Покрытие может дополнительно содержать пластмассу.

Иономерный латекс может представлять собой часть покрытия или другое при условии, что дополнительно не добавлены антибактериальные, фунгицидные или
5 препятствующие развитию водорослей агенты, в особенности такие агенты, которые могут выщелачиваться из покрытия.

Покрытие может состоять по существу из иономерного латекса, что означает, что включены любые наполнители или вулканизирующие реагенты, которые могут содержаться в качестве части иономерного латекса.

10 Изделие может представлять собой: жидкостный трубопровод, такой как шланг или труба; контейнер, такой как бутылка, тара, бак для хранения и т.п.; закупоривающее устройство или крышка контейнера; герметизирующую прокладку или герметик, такой как прокладка или замазка; устройство загрузки-разгрузки материала, такое как шнек или конвейерная лента; морское судно или сооружение, такое как корабль, док или
15 нефтепромысловая платформа; охлаждающую башню; аппарат для обработки металлов или любой аппарат, соприкасающийся с технологическим маслом; элемент двигателя, такой как топливопровод, топливные фильтры, топливные баки, прокладки, герметизирующие прокладки и т.п.; мембраны для фильтрации жидкостей или герметизации баков; или обувь, в особенности части обуви, непосредственно
20 соприкасающиеся со стопой.

Дополнительные примеры того, как можно использовать бутилкаучуковый иономерный латекс в изделиях или покрытиях, включают, но не ограничиваются только ими, следующие: электроприборы, изделия для детей, сантехнику, сантехнику для ванной комнаты, настил пола, емкости для хранения пищевых продуктов, садовый инвентарь,
25 раковины, кухонные изделия, офисные изделия, изделия для домашних животных, герметики и цементы, СПА, оборудование для фильтрации и хранения воды, доски и оборудование для приготовления пищи, магазинные тележки, покрытия для поверхностей, контейнеры для хранения, обувь, защитную одежду, спортивные изделия, тележки, стоматологическое оборудование, дверные ручки, одежду, телефоны, игрушки,
30 катетеры для жидкостей в больницах, поверхности сосудов и труб, покрытия, устройства для обработки пищевых продуктов, биомедицинские устройства, фильтры, добавки, компьютеры, обшивки кораблей, стенки душевых кабин, трубы для сведения к минимуму биообрастания, электрокардиостимуляторы, имплантаты, повязки для ран, медицинские текстильные материалы, льдогенераторы, водоохладители, дозаторы плодовых соков,
35 машины для приготовления безалкогольных напитков, трубы, сосуды для хранения, дозирующие системы, клапаны, арматура, крепеж, корпуса фильтров, облицовку и защитные покрытия.

В одном объекте настоящего изобретения иономерный латекс обладает антибактериальной, фунгицидной и/или препятствующей развитию водорослей
40 способностью. Эти характеристики иономера, видимо, обусловлены ионной природой полученного иономера. Хотя авторы настоящего изобретения не ограничиваются определенной теорией, предполагается, что ионная природа иономера придает антибактериальную, фунгицидную и/или препятствующую развитию водорослей способности, которые не наблюдаются у типичного галогенированного бутилового
45 каучука.

Бутилкаучуковый иономерный латекс может уменьшить количество и/или предупредить накопление микроорганизмов, вызывающих биологическое обрастание, например бактерий, грибов, водорослей, моллюсков или членистоногих. В частности,

иономерный латекс можно использовать для предупреждения роста биологической пленки по меньшей мере на поверхности изделия, содержащего иономер.

Предупреждение роста биологической пленки может представлять собой

предупреждение образования сплошного слоя микроорганизмов, вызывающих

5 биологическое обрастание, более чем на 25%, 50% или 75% поверхности изделия.

Иономерный латекс может предупредить накопление микроорганизмов путем

предупреждения увеличения количества микроорганизмов. Иономерный латекс может

предупредить накопление микроорганизмов путем блокирования прикрепления

микроорганизмов к изделию, в особенности к части или частям изделия, содержащим

10 иономер. Иономерный латекс может уменьшить количество микроорганизмов путем

уничтожения отдельных микроорганизмов (например, путем разрушения клеточных

мембран) или путем подавления размножения микроорганизмов (например, путем

воздействия на клеточную ДНК). Одновременно может действовать комбинация

указанных выше механизмов.

15 Специфические характеристики бутиловых иономеров улучшают рабочие

характеристики бутилового иономерного латекса. Полученный латекс можно

использовать в случаях, когда он используется аналогично краске, когда наносится

тонкая пленка и иономерный латекс обеспечивает преимущества хорошей адгезии,

эластичности и противомикробной способности. Кроме того, полученный латекс можно

20 использовать в форме, обычно используемой в бесшовных изделиях, полученных по

методике макания, с получением покрытия, обладающего улучшенной эластичностью,

во многих случаях, включая химические защитные перчатки, лицевые маски, защитную

одежду. Другие случаи применения включают плохо проникаемые покрытия для

спортивных мячей, резиновые шланги, надувные лодки и другие надувные изделия,

25 баллоны, используемые при изготовлении и для защиты баков для хранения, уплотнений

стекол, камер для велосипедов, а также покрышек. Кроме того, бутиловый иономерный

латекс можно использовать для изготовления поверхностей, предназначенных для

дополнительной обработки, такой как прикрепление резины к корду при изготовлении

покрышек. Кроме того, латекс можно подвергнуть распылительной сушке с получением

30 порошкообразного бутилового иомера, который можно использовать для нанесения

покрытий с помощью порошков, или порошок может быть добавкой для

порошкообразных композиции. Ионные фрагменты иономеров на основе бутилового

латекса обладают сродством друг к другу с проявлением сильного взаимодействия

между полимерными цепями, что является основой высокой когезионной прочности в

35 невулканизированном состоянии и поведении, сходного с термопластичным.

Иономерный латекс, соответствующий настоящему изобретению, можно

использовать в вулканизированной или невулканизированной форме.

Хотя выше предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения

описаны для иллюстрации, для специалистов в данной области техники должны быть

40 очевидны многочисленные варианты особенностей настоящего изобретения, не

отклоняющиеся от настоящего изобретения, которое определяется прилагаемой

формулой изобретения.

Приведенные ниже примеры используются для иллюстрации предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения.

45 Пример 1. 62,5 г ВВ2030™ растворяли в 585 мл CH_2Cl_2 , затем добавляли 12,5 г

олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 5 г этаноламина,

3,9 г Triton X-100™ и 3,4 г Elvanol™ в 125 мл дистиллированной и деионизированной

воды. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли

основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 250 мл дистиллированной воды. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 5 ч латекс отделяли. После отделения эмульсия разрушалась.

5 Пример 2. 356 г LANXESS BB2030™ и 16,7 г (1,2 молярных эквивалентов в пересчете на содержание аллилбромид) трифенилфосфина (ТФФ) предварительно перемешивали в вальцах 6×12 дюймов при комнатной температуре в течение 3 мин. Затем смесь пропускали через двухшнековый экструдер при 160°C. Анализ конечного продукта с
10 помощью ¹Н ЯМР подтверждал полное превращение всего аллилбромида в BB2030™ в соответствующие иономеры, обладающие содержанием ионогенных групп, равным 0,8 мол.%.

15 Пример 3. 62,5 г Соединения примера 2 растворяли в 585 мл CH₂Cl₂, затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 5 г этаноламина, 3,9 г Triton X-100™ и 3,4 г Elvanol™ в 125 мл дистиллированной и деионизированной воды. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 250 мл
20 дистиллированной воды. Концентрация поверхностно-активного вещества в пересчете на сухое вещество составляла 28,4%. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 5 ч содержание твердых веществ в полученном латексе находили равным 7,61%. Установлено, что иономерный латекс стабилен.

25 Пример 4. LANXESS BB2030™ пропускали через двухшнековый экструдер при 160°C и N,N- диметиламиноэтанол (ДМАЭ) добавляли со скоростью, равной 0,4 мл/мин. Анализ конечного продукта с помощью ¹Н ЯМР подтверждал наличие 0,8 мол.% аммониевых ионных групп.

30 Пример 5. 62,5 г Соединения примера 4 растворяли в 585 мл CH₂Cl₂, затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 5 г этаноламина, 3,9 г Triton X-100™ и 3,4 г Elvanol™ в 125 мл дистиллированной и деионизированной воды. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 250 мл
35 дистиллированной воды. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 5 ч латекс отделяли и содержание твердых веществ находили равным 6,23%.

40 Пример 6. В US 2007/0218296 A1, который включен в настоящее изобретение для ссылки, описано получение ВПР, обладающего большим содержанием изопрена. 62,5 г ВПР, обладающего большим содержанием изопрена, растворяли в 585 мл CH₂Cl₂, затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 5 г этаноламина, 3,9 г Triton X-100™ и 3,4 г Elvanol™ в 125 мл дистиллированной и деионизированной воды. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления
45 (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 250 мл дистиллированной воды. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 5 ч латекс отделяли. После отделения эмульсия разрушалась.

Пример 7. 204 г Бромированного ВПР, обладающего большим содержанием изопрена, и 8,04 г (1,2 молярных эквивалентов в пересчете на содержание аллилбромид в бромированном ВПР, обладающем большим содержанием изопрена) трифенилфосфина (ТФФ) предварительно перемешивали в вальцах 6×12 дюймов при комнатной температуре в течение 3 мин. Затем смесь пропускали через двухшнековый экструдер при 160°C. Анализ конечного продукта с помощью ¹H ЯМР подтверждал полное превращение аллилбромид в соответствующие иономеры, обладающие содержанием ионогенных групп, равным 0,8 мол.%.
5

Пример 8. 62,5 г Соединения примера 7 растворяли в 585 мл CH₂Cl₂, затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 5 г этаноламина, 3,9 г Triton X-100™ и 3,4 г Elvanol™ в 125 мл дистиллированной и деионизированной воды. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 250 мл дистиллированной воды. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 5 ч латекс отделяли и содержание твердых веществ находили равным 8,06%.
10
15

Пример 9. 62,5 г Соединения примера 2 растворяли в 585 мл CH₂Cl₂, затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 3,75 г этаноламина, 3 г Triton X-100™ и 2,6 г Elvanol™ в 95 мл дистиллированной воды. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 250 мл дистиллированной воды. Концентрация поверхностно-активного вещества в пересчете на сухое вещество составляла 25,9%. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 1,5 ч латекс отделяли и содержание твердых веществ находили равным 9,4%. Установлено, что иономерный латекс стабилен.
20
25

Пример 10. 62,5 г Соединения примера 2 растворяли в 585 мл CH₂Cl₂, затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 3,75 г этаноламина, 3 г Triton X-100™ и 2,6 г Elvanol™ в 95 мл дистиллированной воды получали. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 250 мл дистиллированной воды. Концентрация поверхностно-активного вещества в пересчете на сухое вещество составляла 25,9%. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 1,5 ч латекс отделяли и содержание твердых веществ находили равным 14%. Установлено, что иономерный латекс стабилен.
30
35
40

Пример 11. 62,5 г Соединения примера 2 растворяли в 585 мл CH₂Cl₂, затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты. Отдельно готовили основной раствор, содержащий 3,75 г этаноламина, 3 г Triton X-100™ и 2,6 г Elvanol™ в 95 мл дистиллированной воды получали. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 65 мл дистиллированной воды. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 1,5 ч латекс отделяли и содержание твердых
45

веществ находили равным 26%. Установлено, что иономерный латекс стабилен.

Пример 12. 10 м.ч. на 100 м.ч. каучука (в пересчете на 11 мас.% твердых веществ) добавляли к соединению примера 9. Раствор перемешивали в течение 2,5 ч и получали стабильный латекс и расслоение латекса не наблюдалось.

5 Пример 13. 10 м.ч. Microlite 923 на 100 м.ч. каучука (в пересчете на 11 мас.%) добавляли к соединению примера 9. Раствор перемешивали в течение 2,5 ч и получали хорошо диспергированный стабильный латекс и расслоение не наблюдалось.

Пример 14. 10 м.ч. Cloisite 15A на 100 м.ч. каучука (в пересчете на 11 мас.%) добавляли к соединению примера 9. Раствор перемешивали в течение 2,5 ч и получали стабильный латекс и расслоение латекса не наблюдалось.

Пример 16. 10 м.ч. Mistron HAR на 100 м.ч. каучука (в пересчете на 11 мас.%) добавляли к соединению примера 9. Раствор перемешивали в течение 2,5 ч и получали стабильный латекс и расслоение латекса не наблюдалось.

15 Пример 17. 10 м.ч. Nanomer 1.44P (поставляется фирмой Nanocore) на 100 м.ч. каучука и 0,4 экв. ТФФ (в пересчете на аллилбромид) добавляли к ВВ2030™ при нагревании и сдвиговом воздействии и получали нанокompозит бутилового иономера. 62,5 г Этого нанокompозита растворяли в 585 мл CH_2Cl_2 , затем добавляли 12,5 г олеиновой кислоты.

Отдельно готовили основной раствор, содержащий 5 г этаноламина, 3,69 г Triton X-100 и 3,4 г Elvanol в 125 мл горячей дистиллированной воды. В высокоскоростной смеситель добавляли резиновый клей и медленно добавляли основной раствор. После завершения омыления (примерно через 5 мин после добавления основного раствора) в смеситель добавляли 700 мл дистиллированной воды. Смесь продолжали перемешивать при продувке воздуха сверху над отверстием смесителя. После перемешивания в течение 1,8 ч латекс отделяли и содержание твердых веществ находили равным 10%.

25 Установлено, что иономерный латекс стабилен.

Формула изобретения

1. Композиция бутилкаучукового латекса для получения формованного изделия или покрытия для поверхности изделия, содержащая бутилкаучуковый иономер, полученный из галогенированного бутилового каучука по реакции с нуклеофильным реагентом на основе азота или фосфора, и эмульгированная в воде в присутствии поверхностно-активного вещества на основе жирной кислоты и дополнительного поверхностно-активного вещества.

2. Композиция по п. 1, где композиция содержит поверхностно-активные вещества в концентрации в диапазоне от 1 до 30 мас.%.

3. Композиция по п. 1 или 2, в которой содержание иономерных групп в иономере превышает 0,1 мол.%.

4. Композиция по п. 1 или 2, в которой эмульсия стабильна при комнатной температуре.

40 5. Композиция по п. 1 или 2, в которой эмульсия имеет содержание твердых веществ в диапазоне от 7 до 80 мас.%.

6. Композиция по п. 1 или 2, где композиция дополнительно содержит наполнитель, обладающий аспектным отношением, составляющим по меньшей мере 1:3.

45 7. Композиция бутилкаучукового латекса для получения формованного изделия или покрытия для поверхности изделия, содержащая бутилкаучуковый иономер, полученный из галогенированного бутилового каучука по реакции с нуклеофильным реагентом на основе азота или фосфора, имеющая содержание иономерных групп, превышающее 0,1 мол.%, эмульгированная в воде в присутствии поверхностно-активного вещества

на основе жирной кислоты и дополнительного поверхностно-активного вещества с образованием эмульсии, стабильной при комнатной температуре и имеющей содержание твердых веществ в диапазоне от 7 до 80 мас. %.

5 8. Композиция по п. 7, в которой концентрация поверхностно-активного вещества в иономере находится в диапазоне от 1 до 30 мас. %.

9. Композиция по п. 7 или 8, где композиция дополнительно содержит наполнитель, обладающий аспектным отношением, составляющим по меньшей мере 1:3.

10. Способ получения композиции бутилкаучукового латекса, включающий:

10 а) приготовление первого раствора бутилкаучукового иономера, содержащего нуклеофильный реагент на основе азота или фосфора в полярном органическом растворителе, и добавление поверхностно-активного вещества на основе жирной кислоты к раствору;

б) приготовление второго водного раствора, имеющего щелочной рН и содержащего дополнительное поверхностно-активное вещество; и

15 с) смешивание первого и второго растворов с образованием эмульсии латекса.

11. Способ по п. 10, в котором иономер обладает содержанием иономерных групп, превышающим 0,1 мол. %.

12. Способ по п. 10 или 11, в котором эмульсия стабильна при комнатной температуре.

20 13. Способ по п. 10 или 11, в котором эмульсия имеет содержание твердых веществ, равное от 7 до 80 мас. %.

14. Способ по п. 10 или 11, в котором второй раствор содержит основной амин.

15. Способ по п. 14, в котором основной амин представляет собой аминоспирт.

16. Способ по п. 10 или 11, в котором поверхностно-активное вещество содержится во втором растворе в концентрации равной от 1 до 30 мас. %.

25 17. Способ по п. 10 или 11, в котором полярный растворитель является галогенированным.

18. Способ по п. 17, в котором полярный растворитель содержит хлорметан, дихлорметан или хлороформ.

30 19. Способ по п. 10 или 11, где способ дополнительно включает смешивание наполнителя, обладающего аспектным отношением, составляющим по меньшей мере 1:3, с бутилкаучуковым иономером до приготовления первого раствора.

35

40

45