

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092724** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2021.02.24(51) Int. Cl. *C08G 75/00* (2006.01)
C08G 75/14 (2006.01)
C08L 81/04 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2019.05.10(54) **ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) 102018000005270

(72) Изобретатель:

(32) 2018.05.11

Де Ангелис Альберто Ренато,
Гуидолин Марко (ИТ)

(33) ИТ

(86) РСТ/ИВ2019/053858

(74) Представитель:

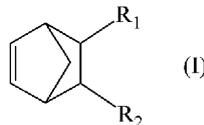
(87) WO 2019/215684 2019.11.14

Фелицына С.Б. (РУ)

(71) Заявитель:

ЭНИ С.П.А. (ИТ)

(57) Термопластичный сополимер с высоким содержанием серы содержит серу в количестве 40 мас.% или больше, предпочтительно в диапазоне от 45 до 90 мас.%, относительно общей массы термопластичного сополимера, и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I)



где R_1 и R_2 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой атом водорода; или они выбраны из C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} , линейных или разветвленных алкильных групп, C_2-C_{20} , предпочтительно C_2-C_{15} , линейных или разветвленных алкенильных групп, C_2-C_{20} , предпочтительно C_2-C_{15} , линейных или разветвленных алкилиденовых групп; или R_1 и R_2 необязательно могут быть связаны друг с другом, формируя вместе с другими атомами, с которыми они связаны, циклоалкен, содержащий от 4 до 6 атомов углерода, насыщенный, ненасыщенный или ароматический, необязательно замещенный C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} , линейными или разветвленными алкильными группами, причем указанный цикл необязательно содержит гетероатомы, такие как, например, кислород, сера, азот, кремний, фосфор, селен; причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I), присутствует в количестве 60 мас.% или меньше, предпочтительно в диапазоне от 10 до 55 мас.%, относительно общей массы термопластичного сополимера. Указанный термопластичный сополимер с высоким содержанием серы имеет высокую температуру стеклования (T_g) [т.е. температуру стеклования (T_g), составляющую 80°C или выше] и хорошие механические характеристики и может предпочтительно применяться, как таковой или в смеси с другими (со)полимерами (например, стирол, дивинилбензол), во многих областях, таких как, например, изготовление упаковочных материалов, электроники, бытовых электроприборов, корпусов компьютеров, футляров для CD-дисков, кухонных, лабораторных, офисных принадлежностей и медицинских изделий, в строительстве и в качестве материалов конструкций.

A1

202092724

202092724

A1

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к термопластичному сополимеру с высоким содержанием серы.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к термопластичному сополимеру с высоким содержанием серы, содержащему серу в количестве 40 мас.% или больше, предпочтительно в диапазоне от 45 мас.% до 90 мас.%, относительно общей массы указанного термопластичного сополимера, и по меньшей мере один мономер, имеющий норборненовую структуру, в количестве 60 мас.% или меньше, предпочтительно в диапазоне от 10 мас.% до 55 мас.%, относительно общей массы указанного термопластичного сополимера.

Настоящее изобретение также относится к способу получения указанного термопластичного сополимера с высоким содержанием серы.

Указанный термопластичный сополимер с высоким содержанием серы имеет высокую температуру стеклования (T_g) [т.е. температуру стеклования (T_g), составляющую 80°C или выше] и хорошие механические характеристики, и может выгодным образом использоваться, как таковой или в смеси с другими (со)полимерами (например, стирол, дивинилбензол), во многих областях применения, таких как, например, изготовление упаковочных материалов, электроники, бытовых электроприборов, корпусов компьютеров, футляров для CD-дисков, кухонных, лабораторных, офисных принадлежностей и медицинских изделий, в строительстве и в качестве материалов конструкций.

Известно, что в нефтяной промышленности при производстве природного газа и нефти вырабатываются все возрастающие количества элементарной серы, излишек производства которой в настоящее время превышает один миллион тонн в год, с тенденцией к дальнейшему росту по мере разработки новых месторождений с повышенным содержанием сероводорода (H_2S) и элементарной серы. Избыток мирового производства серы не только вызывает падение ее рыночной цены, в результате которого логистические расходы оказывают негативное влияние на маркетинг, но и служит причиной заметных экологических проблем из-за хранения больших количеств элементарной серы. Если хранение происходит на открытом воздухе или под землей, то воздействие атмосферных факторов может вызвать загрязнение близлежащих территорий. В этой связи стоит упомянуть, например, явление, известное как «пыление» или

образование дисперсии порошка серы, который в свою очередь может давать кислотные соединения (например, серную кислоту) при окислении.

Проводились исследования, нацеленные на использование элементарной серы для получения полимеров с высоким содержанием серы.

Например, в патентной заявке US 2014/0199592 описана полимерная композиция, содержащая серосодержащий сополимер в количестве по меньшей мере около 50 мас.% от массы сополимера, и один или больше мономеров, выбранных из группы, состоящей из ненасыщенных по этиленовому типу мономеров, эпокси-мономеров, тирановых мономеров, в количестве от примерно 0,1 мас.% до примерно 50 мас.% от массы сополимера. Из перечня ненасыщенных по этиленовому типу мономеров специально исключены циклопентадиенильные соединения, такие как циклопентадиен и дициклопентадиен. Утверждается, что упомянутые выше полимерные композиции с высоким содержанием серы могут быть выгодным образом использованы в электрохимических ячейках и оптических элементах.

В работе Griebel J. J. et al “*Advanced Materials*” (2014), Vol. 26, pages 3014-3018, описано получение термопластичных сополимеров с высоким содержанием серы, полученных по технологии обратной вулканизации при реакции серы и 1,3-диизопренилбензола (DIB). Утверждается, что эти термопластичные сополимеры имеют хорошую прозрачность в ИК-спектре и высокий коэффициент преломления ($n \sim 1,8$). Кроме того, утверждается, что эти термопластичные сополимеры могут выгодным образом использоваться в качестве оптических материалов, прозрачных для инфракрасного света.

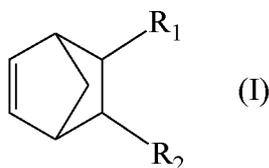
Однако упомянутые выше сополимеры с высоким содержанием серы являются хрупкими, особенно при температурах ниже их температуры стеклования. Кроме того, указанные сополимеры с высоким содержанием серы могут быть выгодным образом использованы только в определенных областях применения.

Таким образом, Заявитель обнаружил проблему, связанную с разработкой сополимеров с высоким содержанием серы, которые могли бы выгодным образом использоваться в областях продуктов широкого потребления, где обычно требуется высокая жесткость и, следовательно, высокие температуры стеклования (T_g) и хорошие механические характеристики.

Заявитель обнаружил термопластичные сополимеры с высоким содержанием серы, имеющие высокую температуру стеклования (T_g) [т.е. температуру стеклования (T_g), составляющую 80°C или выше] и хорошие механические характеристики. Эти термопластичные сополимеры с высоким содержанием серы благодаря своим

характеристикам являются жесткими и могут выгодным образом использоваться в большом количестве областей применения, таких как, например, изготовление упаковочных материалов, электроники, бытовых электроприборов, корпусов компьютеров, футляров для CD-дисков, кухонных, лабораторных, офисных принадлежностей и медицинских изделий, в строительстве и в качестве материалов конструкций. Кроме того, эти термопластичные сополимеры с высоким содержанием серы значительно дешевле, чем полимеры, обычно используемые в перечисленных областях применения, такие как, например, стирол, фенольные смолы. Кроме того, эти термопластичные сополимеры с высоким содержанием серы не только позволяют использовать в их производстве значительные количества элементарной серы, уменьшая ее переизбыток, но также позволяют избежать использования канцерогенных веществ (например, формальдегида в случае производства фенольных смол).

Таким образом, объектом настоящего изобретения является термопластичный сополимер с высоким содержанием серы, содержащий серу в количестве 40 мас.% или больше, предпочтительно в диапазоне от 45 мас.% до 90 мас.%, относительно общей массы термопластичного сополимера, и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):



где:

R_1 и R_2 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой атом водорода; или они выбраны из C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} , линейных или разветвленных алкильных групп, C_2-C_{20} , предпочтительно C_2-C_{15} , линейных или разветвленных алкенильных групп, C_2-C_{20} , предпочтительно C_2-C_{15} , линейных или разветвленных алкилиденовых групп;

или R_1 и R_2 необязательно могут быть связаны друг с другом, образуя вместе с другими атомами, с которыми они связаны, циклоалкен, содержащий от 3 до 6 атомов углерода,

причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I), присутствует в количестве 60 мас.% или меньше, предпочтительно в диапазоне от 10 мас.% до 55 мас.%, относительно общей массы указанного термопластичного сополимера.

В контексте настоящего описания и формулы изобретения, определения числовых диапазонов всегда включают крайние точки, если не указано иное.

В контексте настоящего описания и формулы изобретения, термин "содержащий" включает также термины "который состоит по существу из" или "который состоит из".

В контексте настоящего описания и формулы изобретения, термин "C₁-C₂₀ алкильные группы" означает алкильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные. Частными примерами C₁-C₂₀ алкильных групп являются: метил, этил, *n*-пропил, *изо*-пропил, *n*-бутил, *втор*-бутил, *изо*-бутил, *трет*-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, *n*-нонил, *n*-децил, 2-бутилоктил, 5-метилгексил, 4-этилгексил, 2-этилгептил, 2-этилгексил.

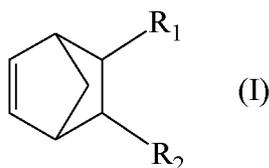
В контексте настоящего описания и формулы изобретения, термин "C₂-C₂₀ алкенильные группы" означает алкенильные группы, содержащие от 2 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные. Частными примерами C₂-C₂₀ алкенильных групп являются: этенил (винил), 2-пропенил, 1-бутенил, 2-бутенил, 3-бутенил, 1-пентенил, 2-пентенил, 3-пентенил, 1-гексенил, 2-гексенил, 3-гексенил.

В контексте настоящего описания и формулы изобретения, термин "C₂-C₂₀ алкилиденовые группы" означает алкилиденовые группы, содержащие от 2 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные. Частными примерами C₂-C₂₀ алкилиденовых групп являются: этилиден, пропилиден, *изо*-пропилиден, бутилиден, *изо*-бутилиден, амилиден, *изо*-амилиден.

В контексте настоящего описания и формулы изобретения, термин "циклоалкен" означает систему, содержащую кольцо, содержащее от 3 до 6 атомов углерода и двойную связь. Частными примерами циклоалкена являются: циклопропен, циклобутен, циклопентен, циклогексен, циклогептен.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный мономер, имеющий общую формулу (I), может быть выбран, например, из: дициклопентадиена, 5-этилиден-2-норборнена, 5-винил-2-норборнена или их смесей.

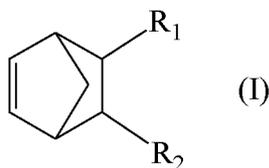
В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный термопластичный сополимер с высоким содержанием серы содержит серу в количестве 50 мас.% относительно общей массы указанного термопластичного сополимера, и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):



где R₁ и R₂ связаны друг с другом, формируя вместе с другими атомами, с которыми они связаны, циклопентен, причем указанный мономер, имеющий общую

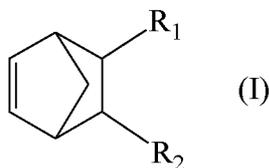
формулу (I), присутствует в количестве 50 мас.% относительно общей массы указанного термопластичного сополимера.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный термопластичный сополимер с высоким содержанием серы содержит серу в количестве 60 мас.% относительно общей массы указанного термопластичного сополимера и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):



где R_1 и R_2 связаны друг с другом, формируя, вместе с другими атомами, с которыми они связаны, циклопентен, причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I), присутствует в количестве 40 мас.% относительно общей массы указанного термопластичного сополимера.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный термопластичный сополимер с высоким содержанием серы содержит серу в количестве 50 мас.% относительно общей массы указанного термопластичного сополимера, и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):



где R_1 представляет собой атом водорода, и R_2 представляет собой этилиден, причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I), присутствует в количестве 50 мас.% относительно общей массы указанного термопластичного сополимера.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный термопластичный сополимер с высоким содержанием серы может иметь температуру стеклования (T_g), составляющую 80°C или выше, предпочтительно в диапазоне от 85°C до 160°C.

Указанную температуру стеклования (T_g) определяли термическим анализом ("Дифференциальная сканирующая калориметрия"), который проводили согласно методикам, описанным ниже в разделе "Методики анализа и определения характеристик".

Как указано выше, настоящее изобретение также относится к способу получения указанного термопластичного сополимера с высоким содержанием серы.

Соответственно, другим объектом настоящего изобретения является способ получения термопластичного сополимера с высоким содержанием серы, включающий:

(i) плавление серы при температуре в диапазоне от 120°C до 190°C, предпочтительно в диапазоне от 140°C до 180°C, в течение времени в диапазоне от 1 минуты до 15 минут, предпочтительно в диапазоне от 2 минут до 12 минут, с получением серы в жидкой форме;

(ii) реакцию серы в жидкой форме, полученной на стадии (i), с по меньшей мере одним мономером, имеющим общую формулу (I), при температуре в диапазоне от 120°C до 190°C, предпочтительно в диапазоне от 140°C до 180°C, в течение времени в диапазоне от 1 минуты до 180 минут, предпочтительно в диапазоне от 10 минут до 120 минут, с получением жидкого форполимера;

(iii) выливание жидкого форполимера, полученного на стадии (ii), в пресс-форму и выдерживание этой пресс-формы при температуре в диапазоне от 100°C до 180°C, предпочтительно в диапазоне от 120°C до 170°C, в течение времени в диапазоне от 1 часа до 24 часов, предпочтительно в диапазоне от 2 часов до 15 часов, с получением термопластичного сополимера с высоким содержанием серы.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, описанную выше стадию (ii) можно проводить в присутствии по меньшей мере одного радикального инициатора, устойчивого при температуре 105°C или выше.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный радикальный инициатор может быть выбран, например, из аллил дисульфида, 2,2'-азобисизобутиронитрила (AIBN), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила) бензолсульфонилгидразина (BSH), *n*-толуолсульфонилгидразина (TSH) или их смесей. Аллил дисульфид является предпочтительным.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, указанный радикальный инициатор может быть использован на стадии (ii) в количестве 1 мас.% или меньше, предпочтительно в диапазоне от 0,2 мас.% до 0,5 мас.%, относительно общей массы реакционной смеси (т.е. смеси сера + мономер + радикальный инициатор).

В способе, являющемся объектом настоящего изобретения, пресс-форма, используемая на описанной выше стадии (iii), предпочтительно может быть изготовлена из тефлона или силикона.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, сера, используемая на описанной выше стадии (i), представляет собой элементарную серу.

В способе, являющемся объектом настоящего изобретения, элементарная сера предпочтительно находится в форме порошка или хлопьев. При нормальных условиях (т.е. при температуре окружающей среды и нормальном давлении), элементарная сера существует в орторомбической кристаллической форме (восьмиугольное кольцо) (S₈) и

имеет диапазон температур плавления от 120°C до 124°C. Эта элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S₈) при температуре выше 159°C претерпевает полимеризацию с раскрытием цикла (ROP) и превращается в линейную полимерную цепь с двумя свободными радикалами на концах. Такая линейная полимерная цепь метастабильна и поэтому склонна более или менее медленно, в зависимости от условий, превращаться обратно в орторомбическую кристаллическую форму.

В способе, являющемся объектом настоящего изобретения, элементарная сера находится в орторомбической кристаллической форме (S₈), и такая форма является в целом наиболее устойчивой, наиболее доступной и самой дешевой. Однако следует отметить, что по настоящему изобретению могут использоваться также другие аллотропные модификации серы, такие как, например, циклические аллотропные модификации, образующиеся в термических процессах, в которые элементарная сера может вступать в орторомбической кристаллической форме (S₈). Также следует отметить, что любые серосодержащие вещества, которые при нагревании дают соединения, способные вступать в радикальную или анионную полимеризацию, могут использоваться в способе, являющемся объектом настоящего изобретения.

Как указано выше, термопластичный сополимер с высоким содержанием серы по настоящему изобретению может быть выгодным образом использован, как таковой или в смеси с другими (со)полимерами (например, стиролом, дивинилбензолом), в большом количестве областей применения, таких как, например, изготовление упаковочных материалов, электроники, бытовых электроприборов, корпусов компьютеров, футляров для CD-дисков, кухонных, лабораторных, офисных принадлежностей и медицинских изделий, в строительстве и в качестве материалов конструкций.

Соответственно, другой целью настоящего изобретения является применение термопластичного сополимера с высоким содержанием серы по настоящему изобретению, как такового или в смеси с другими (со)полимерами (например, стиролом, дивинилбензолом), в большом количестве областей применения, таких как, например, изготовление упаковочных материалов, электроники, бытовых электроприборов, корпусов компьютеров, футляров для CD-дисков, кухонных, лабораторных, офисных принадлежностей и медицинских изделий, в строительстве и в качестве материалов конструкций.

Для лучшего понимания настоящего изобретения и его практического применения, ниже приведены некоторые иллюстративные и неограничивающие примеры.

Примеры

Методики анализа и определения характеристик

Использовались перечисленные ниже методики анализа и определения характеристик.

Термический анализ (ДСК)

Термический анализ ДСК ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") для определения температуры стеклования (T_g) полученных сополимеров проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer Pyris, со следующей температурной программой:

- охлаждение от комнатной температуры ($T = 25^\circ\text{C}$) до -60°C со скоростью -5°C в минуту;
- нагрев с -60°C до $+150^\circ\text{C}$ со скоростью $+10^\circ\text{C}$ в минуту (первое сканирование);
- охлаждение с $+150^\circ\text{C}$ до -60°C со скоростью -5°C в минуту;
- нагрев с -60°C до $+150^\circ\text{C}$ со скоростью $+10^\circ\text{C}$ в минуту (второе сканирование);

работа проводилась в токе азота (N_2), имеющем расход 70 мл/мин.

Пример 1 (по настоящему изобретению)

Синтез сополимера серы (50 мас.%) и дициклопентадиена (50 мас.%)

5 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 30-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 160°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 10 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость 5 грамм дициклопентадиена (чистота $> 96\%$, Sigma-Aldrich) в твердой форме; результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 160°C до получения раствора, который оставался текучим и приобретал интенсивный красный гляцевый цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 160°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 6 часов, получая полупрозрачный (просвечивающий) сополимер черного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 130°C . Проводили дополнительную термическую обработку полимера при 160°C в течение 12 часов. Измеренная по описанной выше методике температура стеклования составила более 150°C .

Полученный сополимер высокопрочный и неломкий.

Пример 2 (по настоящему изобретению)

Синтез сополимера серы (60 мас.%) и дициклопентадиена (40 мас.%)

6 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 30-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 160°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 10 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость 4 грамма дициклопентадиена (чистота $> 96\%$, Sigma-Aldrich) в твердой форме; результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 160°C до получения раствора, который оставался текучим и приобретал интенсивный красный гляцевый цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 160°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 3 часа, получая полупрозрачный (просвечивающий) сополимер черного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 99°C . Проводили дополнительную термическую обработку полимера при 160°C в течение 12 часов. Измеренная по описанной выше методике температура стеклования составила более 124°C .

Полученный сополимер высокопрочный и неломкий.

Пример 3 (по настоящему изобретению)

Синтез сополимера серы (60 мас.%) и дициклопентадиена (40 мас.%)

6 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 30-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 160°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 5 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость по каплям 4 мл дициклопентадиена (чистота 95% , Versalis), жидкого при комнатной температуре (25°C); результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 160°C 13 минут, получая раствор, который оставался текучим и приобретал интенсивный красно-коричневый цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 160°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 3 часа, получая

полупрозрачный (просвечивающий) сополимер черного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 99°C.

Проводили дополнительную термическую обработку полимера при 160°C в течение 16 часов. Измеренная по описанной выше методике температура стеклования составила более 111°C.

Полученный сополимер высокопрочный и неломкий.

Пример 4 (по настоящему изобретению)

Синтез сополимера серы (60 мас.%) и дициклопентадиена (40 мас.%) в присутствии радикального инициатора

6 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 30-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 160°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 5 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость последовательно: 0,04 мл аллил дисульфида (Sigma-Aldrich) и 4 грамма дициклопентадиена (чистота > 96%, Sigma-Aldrich); результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 160°C до получения раствора, который оставался текучим и приобретал интенсивный красно-коричневый цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 160°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 3 часа, получая полупрозрачный (просвечивающий) сополимер черного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 120°C. Проводили дополнительную термическую обработку полимера при 160°C в течение 16 часов. Измеренная по описанной выше методике температура стеклования составила более 140°C.

Полученный сополимер высокопрочный и неломкий.

Пример 5 (по настоящему изобретению)

Синтез сополимера серы (60 масс.%) и дициклопентадиена (40 мас.%) в присутствии радикального инициатора

6 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 30-миллилитровый стеклянный автоклав,

оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 130°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 10 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость последовательно: 0,04 мл аллил дисульфида (Sigma-Aldrich) и 4 грамма дициклопентадиена (чистота > 96%, Sigma-Aldrich); результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 130°C в течение 120 минут, получая раствор, который оставался текучим и приобретал интенсивный красно-коричневый цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 160°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 3 часа, получая полупрозрачный (просвечивающий) сополимер черного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 77°C. Проводили дополнительную термическую обработку полимера при 160°C в течение 16 часов. Измеренная по описанной выше методике температура стеклования составила более 94°C.

Полученный сополимер высокопрочный и неломкий.

Пример 6 (по настоящему изобретению)

Синтез сополимера серы (60 мас.%) и дициклопентадиена (40 мас.%) в присутствии радикального инициатора

30 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 100-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 140°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 10 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость последовательно: 0,2 мл аллил дисульфида (Sigma-Aldrich), и постепенно в течение 40 минут, со скоростью примерно 0,5 г/мин, 20 грамм дициклопентадиена (чистота > 96%, Sigma-Aldrich); результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 140°C до получения раствора, который оставался текучим и приобретал интенсивный красно-коричневый цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 150°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 16 часов, получая полупрозрачный (просвечивающий) сополимер черного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для

определения температуры стеклования (T_g), которая составила 129°C.

Полученный сополимер высокопрочный и неломкий.

Пример 7 (по настоящему изобретению)

Синтез сополимера серы (50 мас.%) и 5-этилиден-2-норборнена (50 мас.%) в присутствии радикального инициатора

5 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 60-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 160°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 5 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость по каплям 5 грамм предварительно расплавленного 5-этилиден-2-норборнена (чистота 99%, Sigma-Aldrich); результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 160°C в течение 3 минут, получая раствор, который оставался текучим и приобретал интенсивный красный цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 160°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 12 часов, получая полупрозрачный (просвечивающий) сополимер черного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 87°C.

Полученный сополимер высокопрочный и неломкий.

Пример 8 (сравнительный)

Синтез сополимера сера/DIB с содержанием серы 70 мас.%.

Сравнительный сополимер сера/DIB (1,3-диизопропилбензол) получали описанным ниже способом.

17,5 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 60-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 185°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 5 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость по каплям 7,5 грамм 1,3-диизопропилбензола (DIB) (Sigma-Aldrich); результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 185°C в течение 3 минут, получая раствор, который оставался текучим и приобретал интенсивный красный цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 185°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при

указанной температуре 3 часа, получая прозрачный сополимер красного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 19,8°C.

Полученный сополимер при температурах выше температуры стеклования (T_g) размягчается, давая полутекучий продукт с высокой вязкостью, а при температурах ниже температуры стеклования (T_g) он хрупкий и легко ломается под умеренным давлением.

Пример 9 (сравнительный)

Синтез сополимера сера/DIB с содержанием серы 50 мас.%.

Сравнительный сополимер сера/DIB (1,3-диизопропилбензол) получали описанным ниже способом.

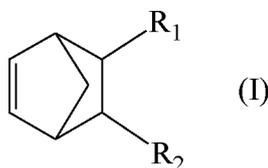
12,5 грамм чистой серы [элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) от Sigma-Aldrich] помещали в 60-миллилитровый стеклянный автоклав, оснащенный магнитной мешалкой; автоклав нагревали до 185°C в термостатируемой масляной бане и выдерживали при этой температуре 5 минут, достигая расплавления серы, которая превращалась в желто-оранжевую жидкость. Затем добавляли в полученную жидкость по каплям 12,5 грамм 1,3-диизопропилбензола (DIB) (Sigma-Aldrich); результирующую смесь выдерживали при перемешивании при 185°C в течение 3 минут, получая раствор, который оставался текучим и приобретал интенсивный красный цвет. Полученный текучий раствор выливали в тефлоновую пресс-форму, которую закрывали и нагревали до 185°C в печи; полученный текучий раствор выдерживали при указанной температуре 3 часа, получая прозрачный сополимер красного цвета.

Полученный сополимер подвергали термическому ДСК анализу ("Дифференциальная сканирующая калориметрия") по описанной выше методике для определения температуры стеклования (T_g), которая составила 40°C.

Полученный сополимер при температурах выше температуры стеклования (T_g) размягчается, давая полутекучий продукт с высокой вязкостью, а при температурах ниже температуры стеклования (T_g) он хрупкий и легко ломается под умеренным давлением.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Термопластичный сополимер с высоким содержанием серы, содержащий серу в количестве 40 мас.% или больше, предпочтительно в диапазоне от 45 мас.% до 90 мас.%, относительно общей массы указанного термопластичного сополимера, и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):



где:

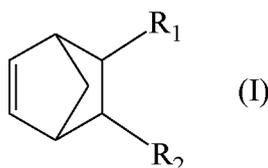
R_1 и R_2 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой атом водорода; или выбраны из C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} , линейных или разветвленных алкильных групп, C_2-C_{20} , предпочтительно C_2-C_{15} , линейных или разветвленных алкенильных групп, C_2-C_{20} , предпочтительно C_2-C_{15} , линейных или разветвленных алкилиденовых групп;

или R_1 и R_2 необязательно могут быть связаны друг с другом, формируя вместе с другими атомами, с которыми они связаны, циклоалкен, содержащий от 3 до 6 атомов углерода;

причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I), присутствует в количестве 60 мас.% или меньше, предпочтительно в диапазоне от 10 мас.% до 55 мас.%, относительно общей массы указанного термопластичного сополимера.

2. Термопластичный сополимер с высоким содержанием серы по п. 1, в котором указанный мономер, имеющий общую формулу (I), выбран из дициклопентадиена, 5-этилиден-2-норборнена, 5-винил-2-норборнена или их смесей.

3. Термопластичный сополимер с высоким содержанием серы по п. 1 или 2, который содержит серу в количестве 50 мас.% относительно общей массы термопластичного сополимера, и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):

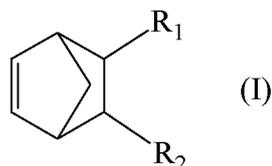


где

R_1 и R_2 связаны друг с другом, формируя вместе с другими атомами, с которыми они связаны, циклопентен, причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I),

присутствует в количестве 50 мас.% относительно общей массы термопластичного сополимера.

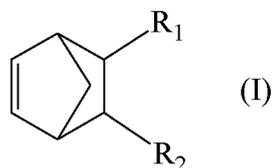
4. Термопластичный сополимер с высоким содержанием серы по п. 1 или 2, который содержит серу в количестве 60 мас.% относительно общей массы термопластичного сополимера и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):



где

R_1 и R_2 связаны друг с другом, формируя вместе с другими атомами, с которыми они связаны, циклопентен, причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I), присутствует в количестве 40 мас.% относительно общей массы термопластичного сополимера.

5. Термопластичный сополимер с высоким содержанием серы по п. 1 или 2, который содержит серу в количестве 50 мас.% относительно общей массы термопластичного сополимера и по меньшей мере один мономер, имеющий общую формулу (I):



где

R_1 представляет собой атом водорода, а R_2 представляет собой этилиден, причем указанный мономер, имеющий общую формулу (I), присутствует в количестве 50 мас.% относительно общей массы термопластичного сополимера.

6. Термопластичный сополимер с высоким содержанием серы по любому из предшествующих пунктов, который имеет температуру стеклования (T_g), составляющую 80°C или выше, предпочтительно в диапазоне от 85°C до 160°C.

7. Способ получения термопластичного сополимера с высоким содержанием серы, включающий:

(i) плавление серы при температуре в диапазоне от 120°C до 190°C, предпочтительно в диапазоне от 150°C до 180°C, в течение времени в диапазоне от 1 минуты до 15 минут, предпочтительно в диапазоне от 2 минут до 10 минут, с получением серы в жидкой форме;

(ii) реакцию серы в жидкой форме, полученной на стадии (i), с по меньшей мере одним мономером, имеющим общую формулу (I), при температуре в диапазоне от 120°C до 190°C, предпочтительно в диапазоне от 150°C до 180 °C, в течение времени в диапазоне от 1 минуты до 180 минут, предпочтительно в диапазоне от 10 минут до 120 минут, с получением жидкого форполимера;

(iii) выливание жидкого форполимера, полученного на стадии (i), в пресс-форму и выдерживание этой пресс-формы при температуре в диапазоне от 100°C до 180°C, предпочтительно в диапазоне от 120°C до 170°C, в течение времени в диапазоне от 1 часа до 24 часов, предпочтительно в диапазоне от 2 часов до 15 часов, с получением термопластичного сополимера с высоким содержанием серы.

8. Способ получения термопластичного сополимера с высоким содержанием серы по п. 7, в котором:

- стадию (ii) проводят в присутствии по меньшей мере одного радикального инициатора, устойчивого при температуре 105°C или выше; и/или

- указанный радикальный инициатор выбран из аллил дисульфида, 2,2'-азобисизобутиронитрила (AIBN), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила), бензолсульфонилгидразина (BSH), *n*-толуолсульфонилгидразина (TSH) или их смесей; причем аллил дисульфид является предпочтительным; и/или

- указанный радикальный инициатор используют на стадии (ii) в количестве 1 мас.% или меньше, предпочтительно в диапазоне от 0,2 мас.% до 0,5 мас.%, относительно общей массы реакционной смеси (т.е. смеси сера + мономер + радикальный инициатор).

9. Способ получения термопластичного сополимера с высоким содержанием серы по п. 7 или 8, в котором сера, используемая на стадии (i), представляет собой элементарную серу.

10. Применение термопластичного сополимера с высоким содержанием серы по любому из пп. 1 - 9, как такового или в смеси с другими (со)полимерами, такими как стирол, дивинилбензол, в изготовлении упаковочных материалов, электроники, бытовых электроприборов, корпусов компьютеров, футляров для CD-дисков, кухонных, лабораторных, офисных принадлежностей и медицинских изделий, в строительстве и в качестве материалов конструкций.