

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290249** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.05.11

(51) Int. Cl. **C08C 19/20** (2006.01)
C08F 36/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.07.07

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕГОСЯ ВЫСОКИМ УРОВНЕМ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

(31) **102019000011121**

(32) **2019.07.08**

(33) **IT**

(86) **PCT/IB2020/056383**

(87) **WO 2021/005511 2021.01.14**

(71) Заявитель:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:

**Беллусси Джузеппе, Де Ангелис
Альберто Ренато, Карроцца Кьяра,
Боджони Лаура (IT)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, включающий проведение реакции между серой в твердой форме и по меньшей мере одним сшивателем, выбранным из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, в присутствии по меньшей мере одного катализатора, выбранного из дитиокарбаматов, меркаптобензотиазолов, ксантогенатов, тиофосфатов, при температуре в диапазоне от 110 до 180°C, предпочтительно в диапазоне от 120 до 150°C, на протяжении периода времени в диапазоне от 20 мин до 12 ч, предпочтительно в диапазоне от 30 мин до 10 ч. Упомянутый сополимер, характеризующийся высоким уровнем содержания серы, в зависимости от температуры стеклования (Tg) может относиться к эластомерному или термопластическому типу и в выгодном случае может быть использован в различных областях применения. В случае характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, относящегося к эластомерному типу, упомянутый сополимер с успехом может быть использован в различных областях применения, таких как, например, теплоизоляция, транспортные ленты, приводные ремни, гибкие рукава, эластомерные композиции покрышек. В случае характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, относящегося к термопластическому типу, упомянутый сополимер с успехом может быть использован как таковой или в смеси с другими (со)полимерами (например, стиролом, дивинилбензолом) в различных областях применения, таких как, например, упаковка, электронные устройства, бытовые электрические приборы, корпуса компьютеров, футляры для компакт-дисков, кухонные, лабораторные, офисные и медицинские принадлежности, в строительстве и конструировании.

A1

202290249

202290249

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕГОСЯ ВЫСОКИМ УРОВНЕМ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Данная патентная заявка притязает на приоритет итальянской патентной заявки № 102019000011121, поданной 8 июля 2019 года, все раскрытие которой посредством ссылки на него включается в настоящий документ.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, включающий проведение реакции между серой в твердой форме и по меньшей мере одним сшивателем, выбираемым из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, в присутствии по меньшей мере одного катализатора, выбираемого из дитиокарбаматов, меркаптобензотиазолов, ксантогенатов, тиофосфатов.

Упомянутый сополимер, характеризующийся высоким уровнем содержания серы, в зависимости от температуры стеклования (T_g) может относиться к эластомерному или термопластическому типу и в выгодном случае может быть использован в различных областях применения. В случае характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, относящегося к эластомерному типу, упомянутый сополимер в выгодном случае может быть использован в различных областях применения, таких как, например, теплоизоляция, транспортерные ленты, приводные ремни, гибкие рукава, эластомерные композиции покрышек. В случае характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, относящегося к термопластическому типу, упомянутый сополимер в выгодном случае может быть использован как таковой или в смеси с другими (со)полимерами (например, стиролом, дивинилбензолом) в различных областях применения, таких как, например, упаковка, электронные устройства, бытовые электрические приборы, корпуса компьютеров, футляры для компакт-дисков, кухонные, лабораторные, офисные и медицинские принадлежности, при строительстве и конструировании.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Как это известно, в нефтяной промышленности во время добычи природного газа и нефти производятся все возрастающие количества элементарной серы, избыток по объему выработки которой в настоящее время превышает один миллион тонн за год с тенденцией к дальнейшему увеличению по мере развития новых секторов, в которых содержание

сероводородной кислоты (H_2S) и элементарной серы будет все более актуальным. Глобальный избыток по объему выработки серы не только в результате приводит к падению ее рыночной цены, в результате чего транспортные издержки могут оказывать негативное воздействие на торговлю ею, но он также стимулирует и возникновение соответствующих экологических проблем вследствие хранения массивных количеств элементарной серы. Собственно говоря, в случае ее хранения на поверхности земли или под ее поверхностью воздействие атмосферных явлений может приводить к загрязнению окружающих площадей. В данном отношении может быть упомянуто, например, явление, известное как «пыление», или диспергирование пылевидной серы, которое, в свою очередь, может производить кислотные вещества (например, серную кислоту) в результате окисления.

Были проведены исследования в целях использования элементарной серы для получения сополимеров, характеризующихся высоким уровнем содержания серы.

Например, в патентной заявке US 2014/0199592 раскрывается полимерная композиция, включающая серосодержащий сополимер в количестве, составляющем по меньшей мере приблизительно 50 % масс. по отношению к сополимеру и один или несколько мономеров, выбираемых из группы, состоящей из этиленненасыщенных мономеров, эпоксидных мономеров, тирановых (этиленсульфидных) мономеров, в количестве в диапазоне от приблизительно 0,1 % масс. до приблизительно 50 % масс. по отношению к сополимеру. Вышеупомянутая композиция полимера, характеризующегося высоким уровнем содержания серы, как это считается, в выгодном случае является подходящей для использования в электрохимических ячейках и оптических элементах.

В публикации Griebel J. J. et al., «*Advanced Materials*» (2014), Vol. 26, pages 3014-3018 раскрывается получение термопластических характеризующихся высоким уровнем содержания серы сополимеров, полученных при использовании методики обратной вулканизации, стимулирующей прохождение реакции между серой и 1,3-диизопропенилбензолом (DIB). Вышеупомянутые термопластические сополимеры, как это считается, характеризуются превосходной прозрачностью в ИК-спектре и высоким показателем преломления ($n \sim 1,8$). Кроме того, вышеупомянутые термопластические сополимеры, как это считается, в выгодном случае являются подходящими для использования в качестве оптических материалов, прозрачных для инфракрасного света.

В публикации Khaway S. Z. et al., «*Material Letters*» (2017), Vol. 203, pages 58-61, раскрывается получение гибких характеризующихся высоким уровнем содержания серы сополимеров, полученных при использовании методики обратной вулканизации, стимулирующей прохождение реакции между серой и диаллилдисульфидом.

Вышеупомянутые сополимеры, как это считается, характеризуются хорошей прозрачностью, высокой гибкостью вследствие своей низкой температуры стеклования (T_g), очень низким модулем Юнга и высоким относительным удлинением при разрыве. Кроме того, вышеупомянутые сополимеры, как это считается, в выгодном случае являются подходящими для использования в качестве теплоизоляции или оптических материалов, прозрачных для инфракрасного света.

Однако, способам, описанным в вышеупомянутых документах, могут быть свойственны определенные недостатки. Например, реакции, описанные в вышеупомянутых документах, протекают просто по термическому механизму: собственно говоря, по мере увеличения температуры происходит раскрытие для серы цикла орторомбической (с восьмисторонним кольцом) кристаллической формы, в результате приводя к получению низкой концентрации радикалов, что стимулирует прохождение реакции полимеризации со сшивателем. Однако, на данные реакции накладываются ограничения тем, что только некоторые сшиватели в условиях, описанных в данном случае, способны осуществлять полную реакцию обратной вулканизации, в то время как другие осуществляют частичную реакцию обратной вулканизации или даже в реакцию не вступают.

Вследствие, как это упоминалось выше, наличия глобального избытка по объему выработки серы использование ее для получения сополимеров, характеризующихся высоким уровнем содержания серы, в частности, использование серы в новых способах получения сополимеров, характеризующихся высоким уровнем содержания серы, все еще представляет большой интерес.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, заявитель столкнулся с проблемой отыскания нового способа получения сополимеров, характеризующихся высоким уровнем содержания серы.

Как теперь к своему удивлению установил заявитель, при использовании реакции обратной вулканизации в присутствии подходящих для использования катализаторов возможным является использование сшивателей, которые, как это упоминалось выше, осуществляют частичную реакцию обратной вулканизации или даже в реакцию не вступают.

В частности, как это теперь установил заявитель, использование катализатора, выбранного из дитиокарбаматов, меркаптобензотиазолов, ксантогенатов, тиофосфатов, в способе получения сополимеров, характеризующихся высоким уровнем содержания серы, делает возможным получение полной полимеризации за короткое время. Более того, использование упомянутого катализатора делает возможным получение

характеризующихся высоким уровнем содержания серы сополимеров, имеющих различную температуру стеклования (T_g), которые поэтому могут относиться как к эластомерному, так и к термопластическому типу. В случае сополимера эластомерного типа, характеризующегося высоким уровнем содержания серы, упомянутый сополимер может быть с успехом использован в различных областях применения, таких как, например, теплоизоляция, транспортные ленты, приводные ремни, гибкие рукава, эластомерные композиции покрышек. В случае сополимера термопластического типа, характеризующегося высоким уровнем содержания серы, упомянутый сополимер с успехом может быть использован как таковой или в смеси с другими (со)полимерами (например, стиролом, дивинилбензолом) в различных областях применения, таких как, например, упаковка, электронные устройства, бытовые электрические приборы, корпуса компьютеров, футляры для компакт-дисков, кухонные, лабораторные, офисные и медицинские принадлежности, при строительстве и конструировании.

Поэтому цель настоящего изобретения представляет собой способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, включающий проведение реакции между серой в твердой форме и по меньшей мере одним сшивателем, выбираемым из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, в присутствии по меньшей мере одного катализатора, выбираемого из дитиокарбаматов, меркаптобензотиазолов, ксантогенатов, тиофосфатов, при температуре в диапазоне от 110°C до 180°C , предпочтительно в диапазоне от 120°C до 150°C , в течение периода времени в диапазоне от 20 минут до 12 часов, предпочтительно в диапазоне от 30 минут до 10 часов.

Для целей настоящего описания изобретения и следующей далее формулы изобретения определения числовых интервалов всегда будут включать крайние значения, если только не будет указываться на другое.

Для целей настоящего описания изобретения и следующей далее формулы изобретения термин «включающий» также включает термины «который по существу состоит из» или «который состоит из».

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутая сера в твердой форме является элементарной серой.

Для целей способа настоящего изобретения, упомянутая элементарная сера предпочтительно находится в порошкообразной форме. В условиях окружающей среды (то есть, при комнатных температуре и давлении) элементарная сера существует в орторомбической (с восьмисторонним кольцом) кристаллической форме (S_8), и она характеризуется температурой плавления в диапазоне от 120°C до 124°C . Упомянутая

элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8) при температуре, составляющей более, чем 159°C , подвергается полимеризации с раскрытием кольца (ПРК), и она преобразуется в полимерную линейную цепь, имеющую два свободных радикала по концам. Упомянутая полимерная линейная цепь является метастабильной и, таким образом, имеет тенденцию к повторному превращению, более или менее медленному в зависимости от условий, в орторомбическую кристаллическую форму (S_8).

Для целей способа настоящего изобретения, упомянутая элементарная сера находится в орторомбической кристаллической форме (S_8), при этом упомянутая форма в общем случае является наиболее стабильной, наиболее доступной и наиболее дешевой формой. Однако, необходимо отметить, для целей настоящего изобретения также могут быть использованы и другие аллотропные формы серы, такие как, например, циклические аллотропные формы, полученные в результате термических процессов, которым может быть подвергнута элементарная сера в орторомбической кристаллической форме (S_8). Следует отметить, что для целей способа по настоящему изобретению, может быть использован любой вид серы, способный при нагревании приводить к получению частиц, способных подвергаться радикальной или анионной полимеризации.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутый сшиватель, выбираемый из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, может быть выбран, например, из:

- этиленненасыщенных мономеров, которые могут быть выбраны, например, из линейных алифатических α -олефинов, таких как, например, 1,7-октадиен, 1-додецен, 5-метил-1-гептен, 2,5-диметил-1,5-гексадиен или их смеси; алициклических олефинов и диолефинов, таких как, например, d-лимонен, 1,4-диметиленциклогексан, 1-метилен-4-винилциклогексан или их смеси; сопряженных полиенов, таких как, например, 2-фенил-1,3-бутадиен, мирцен, аллоцимен, 1-винилциклогексен, этилбензофульвен или их смеси; бициклических олефинов, таких как, например, α -пинен, β -пинен, 2-метиленнорборнен или их смеси; ароматических винильных соединений, таких как, например, стирол, дивинилбензол, винилтолуол, трет-бутилстирол, п-метилстирол, γ -метилстирол, α -метилстирол, винилнафталин, 1,3-диизопропенилбензол (DIB); или их смесей;
- алкиновых мономеров, таких как, например, 1,3-диэтинилбензол (DEB), 2-этинил-1,3-диметилбензол, 1,3,5-триэтинилбензол; или их смесей;
- природных масел, таких как, например, виноградное масло, касторовое масло, соевое масло, льняное масло, кунжутное масло или их смеси;

или их смесей.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутый сшиватель, выбираемый из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, может быть выбран, например, из: мирцена, 1,7-октадиена, виноградного масла, 1,3-диизопропенилбензола (DIB).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутые дитиокарбаматы могут быть выбраны, например, из: *N*-диметилдитиокарбамата цинка (ZnDMC), *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC), *N*-дибутилдитиокарбамата цинка (ZnDBC), *N*-этилфенилдитиокарбамата цинка (ZnEPC), *N*-пентаметилендитиокарбамата цинка (ZnCMC), *N*-добензилдитиокарбамата цинка (ZnBEC), *N*-диэтилдитиокарбамата меди (CuDEC), *N*-диэтилдитиокарбамата натрия (NaDMC), *N*-диэтилдитиокарбамата кобальта (CoDMC) или их смесей; предпочтительно *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутые меркаптобензотиазолы могут быть выбраны, например, из: 2-меркаптобензотиазола (MBT), цинковой соли 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT), медной соли 2-меркаптобензотиазола (CuMBT), кобальтовой соли 2-меркаптобензотиазола (CoMBT), натриевой соли 2-меркаптобензотиазола (NaMBT) или их смесей; предпочтительной является цинковая соль 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутые ксантогенаты могут быть выбраны, например, из: изопропилксантогената цинка (ZnIX), бутилксантогената цинка (ZnBX), изопропилксантогената натрия (NaIX), изопропилксантогената меди (CuIX), изопропилксантогената кобальта (CoIX) или их смесей; предпочтительным является изопропилксантогенат цинка (ZnIX).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутые тиофосфаты могут быть выбраны, например, из: О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфата цинка (ZBDP), О-бутил-О-гексилдитиофосфата цинка, О,О-диизооктилдитиофосфата цинка, О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфата кобальта (CoBDP), О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфата меди (CuBDP) или их смесей; предпочтительным является О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфат цинка (ZBDP).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения упомянутый катализатор может быть использован в количестве в диапазоне от 0,5 % масс. до 10 % масс., предпочтительно в диапазоне от 0,8 % масс. до 8 % масс., по

отношению к общей массе серы в твердой форме и упомянутого по меньшей мере одного сшивателя, выбранного из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь.

Предпочтительно характеризующийся высоким уровнем содержания серы сополимер, полученный в соответствии со способом по настоящему изобретению, включает серу в количестве, большем или равном 35 % масс., предпочтительно находящемся в диапазоне от 40 % масс. до 90 % масс., по отношению к общей массе упомянутого сополимера и по меньшей мере одно органическое соединение, содержащее по меньшей мере двойную или тройную связь, в количестве, меньшем или равном 65 % масс., предпочтительно находящемся в диапазоне от 10 % масс. до 60 % масс., по отношению к общей массе упомянутого сополимера.

Как это упоминалось выше, упомянутый сополимер, характеризующийся высоким уровнем содержания серы, в зависимости от температуры стеклования (T_g) может относиться к эластомерному или термопластическому типам и с успехом может быть использован в различных областях применения. В случае эластомерного типа сополимера, характеризующегося высоким уровнем содержания серы, упомянутый сополимер с успехом может быть использован в различных областях применения, таких как, например, теплоизоляция, транспортные ленты, приводные ремни, гибкие рукава, эластомерные композиции покрышек. В случае термопластического типа сополимера, характеризующегося высоким уровнем содержания серы, упомянутый сополимер с успехом может быть использован как таковой или в смеси с другими (со)полимерами (например, стиролом, дивинилбензолом) в различных областях применения, таких как, например, упаковка, электронные устройства, бытовые электрические приборы, корпуса компьютеров, футляры для компакт-дисков, кухонные, лабораторные, офисные и медицинские принадлежности, при строительстве и конструировании.

В целях лучшего понимания настоящего изобретения и воплощения его на практике ниже приводятся некоторые иллюстративные и неограничивающие его примеры.

НАИЛУЧШИЙ СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ПРИМЕРЫ

Методы анализа и определения характеристик

Использовали методы анализа и определения характеристик, приведенные ниже.

Термический анализ (ДСК)

Для целей определения температуры стеклования (T_g) полученных сополимеров проводили термический анализ в методе ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) при использовании устройства для дифференциальной сканирующей

калориметрии Perkin Elmer Pyris, использующего следующую далее термическую программу:

- охлаждение от комнатной температуры ($T = 25^{\circ}\text{C}$) до -60°C со скоростью $-5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
 - нагревание от -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$ со скоростью $+10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (первое сканирование);
 - охлаждение от $+150^{\circ}\text{C}$ до -60°C со скоростью $-5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
 - нагревание от -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$ со скоростью $+10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (второе сканирование);
- при выполнении действий в потоке азота (N_2) при 70 мл/мин.

ПРИМЕР 1 (изобретение)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и мирцена (50 % масс.) в присутствии катализатора [*N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC) – 1 % масс.]

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S_8) от компании Sigma-Aldrich], 2,5 г мирцена (Sigma-Aldrich) и 0,05 г *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC) (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 8 часов, получая твердое вещество, которое больше нельзя было перемешивать. Полученное твердое вещество медленно доводили до комнатной температуры (25°C) и полученный сополимер подвергали термическому анализу методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), выполняя действия как описано выше, в целях измерения температуры стеклования (T_g), которая составила 25°C .

ПРИМЕР 2 (сравнительный)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и мирцена (50 % масс.) в отсутствие катализатора

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S_8) от компании Sigma-Aldrich] и 2,5 г мирцена (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 24 часов, получая текучий материал, который не затвердевает: следовательно, сополимеризация не протекала, и сополимер не получали.

ПРИМЕР 3 (изобретение)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и 1,7-октадиена (50 % масс.) в присутствии катализатора [*N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC) – 1 % масс.]

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich], 2,5 г 1,7-октадиена (Sigma-Aldrich) и 0,05 г *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC) (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 8 часов, получая твердое вещество, которое больше нельзя было перемешивать. Полученное твердое вещество медленно доводили до комнатной температуры (25°C) и полученный сополимер подвергали термическому анализу методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), выполняя действия как описано выше, в целях измерения температуры стеклования (T_g), которая составила – 7°C.

ПРИМЕР 4 (сравнительный)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и 1,7-октадиена (50 % масс.) в отсутствие катализатора

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich] и 2,5 г 1,7-октадиена (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 24 часов, получая текучий материал, который не затвердевает: следовательно, сополимеризация не протекала, и сополимер не получали.

ПРИМЕР 5 (изобретение)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и лимонена (50 % масс.) в присутствии катализатора [*N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC) – 5 % масс.]

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich], 2,5 г лимонена (Sigma-Aldrich) и 0,25 г *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC) (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 1 часа, получая твердое вещество, которое больше нельзя было перемешивать. Полученное твердое вещество медленно доводили до комнатной температуры (25°C) и полученный сополимер подвергали термическому анализу методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), выполняя действия как описано выше, в целях измерения температуры стеклования (T_g), которая составила 1°C.

ПРИМЕР 6 (сравнительный)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и лимонена (50

% масс.) в отсутствие катализатора

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich] и 2,5 г лимонена (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 12 часов, получая вязкий и клейкий материал, который не затвердевает: следовательно, сополимеризация не протекала, и сополимер не получали.

ПРИМЕР 7 (изобретение)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и виноградного масла (50 % масс.) в присутствии катализатора [цинковой соли 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT) – 5 % масс.]

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich], 2,5 г виноградного масла (Sigma-Aldrich) и 0,25 г цинковой соли 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT) (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 2 часов, получая твердое вещество, которое больше нельзя было перемешивать. Полученное твердое вещество медленно доводили до комнатной температуры (25°C) и полученный сополимер подвергали термическому анализу методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), выполняя действия как описано выше, в целях измерения температуры стеклования (T_g), которая составляла – 32°C.

ПРИМЕР 8 (сравнительный)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и виноградного масла (50 % масс.) в отсутствие катализатора

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich] и 2,5 г виноградного масла (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 8 часов, получая текучий материал, который не затвердевает: следовательно, сополимеризация не протекала, и сополимер не получали.

ПРИМЕР 9 (изобретение)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и виноградного масла (50 % масс.) в присутствии катализатора [цинковой соли изопропилксантогената (ZnIX) – 5 % масс.]

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством,

загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich], 2,5 г виноградного масла (Sigma-Aldrich) и 0,25 г цинковой соли изопропилксантогената (ZnIX) (Alfa Chemistry): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 5 часов, получая твердое вещество, которое больше нельзя было перемешивать. Полученное твердое вещество медленно доводили до комнатной температуры (25°C) и полученный сополимер подвергали термическому анализу методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), выполняя действия как описано выше, в целях измерения температуры стеклования (T_g), которая составила менее, чем – 30°C.

ПРИМЕР 10 (сравнительный)

Синтезирование сополимера при использовании серы (50 % масс.) и виноградного масла (50 % масс.) в отсутствие катализатора

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 2,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich] и 2,5 г виноградного масла (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 8 часов, получая текучий материал, который не затвердевает: следовательно, сополимеризация не протекала, и сополимер не получали.

ПРИМЕР 11 (изобретение)

Синтезирование сополимера при использовании серы (70 % масс.) и виноградного масла (30 % масс.) в присутствии катализатора [цинковой соли 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT) – 1 % масс.]

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 3,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich], 1,5 г виноградного масла (Sigma-Aldrich) и 0,05 г цинковой соли 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT) (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 5 часов, получая твердое вещество, которое больше нельзя было перемешивать. Полученное твердое вещество медленно доводили до комнатной температуры (25°C) и полученный сополимер подвергали термическому анализу методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), выполняя действия как описано выше, в целях измерения температуры стеклования (T_g), которая составила менее, чем – 30°C.

ПРИМЕР 12 (изобретение)

Синтезирование сополимера при использовании серы (70 % масс.) и 1,3-ди-изопропенилбензола (30 % масс.) в присутствии катализатора [N-диэтилдитиокарбамата

цинка (ZnDEC) – 1 % масс.]

Во флакон на 40 мл, оснащенный магнитным перемешивающим устройством, загружали 3,5 г чистой серы [элементарной серы в орторомбической кристаллической форме (S₈) от компании Sigma-Aldrich], 1,5 г 1,3-ди-изопропенилбензола (Sigma-Aldrich) и 0,05 г *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC) (Sigma-Aldrich): флакон закрывали крышкой и все это в целом выдерживали при перемешивании при 135°C на протяжении 40 минут, получая твердое вещество, которое больше уже нельзя было перемешивать. Полученное твердое вещество медленно доводили до комнатной температуры (25°C) и полученный сополимер подвергали термическому анализу методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), выполняя действия как описано выше, в целях измерения температуры стеклования (T_g), которая составила приблизительно 20°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера, включающий проведение реакции между серой в твердой форме и по меньшей мере одним сшивателем, выбранным из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, в присутствии по меньшей мере одного катализатора, выбранного из дитиокарбаматов, меркаптобензотиазолов, ксантогенатов, тиофосфатов, при температуре в диапазоне от 110°C до 180°C, предпочтительно в диапазоне от 120°C до 150°C, на протяжении периода времени в диапазоне от 20 минут до 12 часов, предпочтительно в диапазоне от 30 минут до 10 часов.

2. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по п. 1, где упомянутая сера в твердой форме является элементарной серой.

3. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по пп. 1 или 2, где упомянутый сшиватель, выбранный из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, выбирают из:

- этиленненасыщенных мономеров, выбранных из линейных алифатических α -олефинов, таких как 1,7-октадиен, 1-додецен, 5-метил-1-гептен, 2,5-диметил-1,5-гексадиен или их смеси; алициклических олефинов и диолефинов, таких как δ -лимонен, 1,4-диметиленциклогексан, 1-метилен-4-винилциклогексан или их смеси; сопряженных полиенов, таких как 2-фенил-1,3-бутадиен, мирцен, аллоцимен, 1-винилциклогексен, этилбензофульвен или их смеси; бициклических олефинов, таких как α -пинен, β -пинен, 2-метиленнорборнен или их смеси; ароматических винильных соединений, таких как стирол, дивинилбензол, винилтолуол, трет-бутилстирол, п-метилстирол, γ -метилстирол, α -метилстирол, винилнафталин, 1,3-диизопропенилбензол (DIB); или их смесей;

- алкиновых мономеров, таких как, например, 1,3-диэтинилбензол (DEB), 2-этинил-1,3-диметилбензол, 1,3,5-триэтинилбензол; или их смесей;

- природных масел, таких как, например, виноградное масло, касторовое масло, соевое масло, льняное масло, кунжутное масло или их смеси; или смесей указанных соединений.

4. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по п. 3, где упомянутый сшиватель, выбранный из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь, выбирают из: мирцена, 1,7-октадиена, виноградного масла, 1,3-диизопропенилбензола (DIB).

5. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы

сополимера по любому из предшествующих пп., где упомянутые дитиокарбаматы выбирают из: *N*-диметилдитиокарбамата цинка (ZnDMC), *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC), *N*-дибутилдитиокарбамата цинка (ZnDBC), *N*-этилфенилдитиокарбамата цинка (ZnEPC), *N*-пентаметилендитиокарбамата цинка (ZnCMC), *N*-дибензилдитиокарбамата цинка (ZnBEC), *N*-диэтилдитиокарбамата меди (CuDEC), *N*-диэтилдитиокарбамата натрия (NaDMC), *N*-диэтилдитиокарбамата кобальта (CoDMC) или их смесей; предпочтительно *N*-диэтилдитиокарбамата цинка (ZnDEC).

6. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по любому из предшествующих пп., где упомянутые меркаптобензотиазолы выбирают из: 2-меркаптобензотиазола (MBT), цинковой соли 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT), медной соли 2-меркаптобензотиазола (CuMBT), кобальтовой соли 2-меркаптобензотиазола (CoMBT), натриевой соли 2-меркаптобензотиазола (NaMBT) или их смесей; предпочтительно цинковой соли 2-меркаптобензотиазола (ZnMBT).

7. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по любому из предшествующих пп., где упомянутые ксантогенаты выбирают из: изопропилксантогената цинка (ZnIX), бутилксантогената цинка (ZnBX), изопропилксантогената натрия (NaIX), изопропилксантогената меди (CuIX), изопропилксантогената кобальта (CoIX) или их смесей; предпочтительно изопропилксантогената цинка (ZnIX).

8. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по любому из предшествующих пп., где упомянутые тиофосфаты выбирают из: О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфата цинка (ZBDP), О-бутил-О-гексилдитиофосфата цинка, О,О-диизооктилдитиофосфата цинка, О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфата кобальта (CoBDP), О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфата меди (CuBDP) или их смесей; предпочтительно О,О-ди-*n*-бутилдитиофосфата цинка (ZBDP).

9. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по любому из предшествующих пп., где упомянутый катализатор используют в количестве в диапазоне от 0,5 % масс. до 10 % масс., предпочтительно в диапазоне от 0,8 % масс. до 8 % масс., по отношению к общей массе серы в твердой форме и упомянутого по меньшей мере одного сшивателя, выбранного из органических соединений, содержащих по меньшей мере двойную или тройную связь.

10. Способ получения характеризующегося высоким уровнем содержания серы сополимера по любому из предшествующих пп., где упомянутый сополимер, характеризующийся высоким уровнем содержания серы, содержит серу в количестве, большем или равном 35 % масс., предпочтительно находящемся в диапазоне от 40 % масс.

до 90 % масс., по отношению к общей массе упомянутого сополимера, и по меньшей мере одно органическое соединение, содержащее по меньшей мере двойную или тройную связь, в количестве, меньшем или равном 65 % масс., предпочтительно находящемся в диапазоне от 10 % масс. до 60 % масс., по отношению к общей массе упомянутого сополимера.

11. Применение эластомерного сополимера, характеризующегося высоким уровнем содержания серы, полученного в соответствии со способом по любому из предшествующих пп., в теплоизоляции, транспортерных лентах, приводных ремнях, гибких рукавах, эластомерных композиций покрышек.

12. Применение термопластического сополимера, характеризующегося высоким уровнем содержания серы, полученного в соответствии со способом по любому из пп. от 1 до 10, как такового или в смеси с другими (со)полимерами, такими как стирол, дивинилбензол, в упаковке, электронных устройствах, бытовых электрических приборах, корпусах компьютеров, футлярах для компакт-дисков, кухонных, лабораторных, офисных и медицинских принадлежностях, в строительстве и конструировании.