

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043962**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.10

(21) Номер заявки
202191140

(22) Дата подачи заявки
2018.12.27

(51) Int. Cl. **C08C 19/06** (2006.01)
C08C 19/14 (2006.01)
C08C 19/32 (2006.01)

(54) **МОДИФИЦИРОВАННЫЙ (СО)ПОЛИМЕР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ**

(43) **2021.09.28**

(86) **PCT/RU2018/000885**

(87) **WO 2020/139110 2020.07.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**

(56) **WO-A2-2010080285**
US-A1-2009118427
DATABASE WPI Week 201508 Thomson
Scientific, London, GB; AN 2015-079687
XP002794711, & CN 104 177 516 A (QINGDAO
FANGDA CHEM CO LTD), 3 December 2014,
(2014-12-03), abstract
EP-A1-3301135
WO-A1-2008021418

(72) Изобретатель:
**Густякова Светлана Игоревна,
Поповцев Егор Евгеньевич (RU)**

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

(57) Изобретение относится к области модифицированных диенсодержащих (со)полимеров, в частности модифицированному бутадиен-стирольному сополимеру, который может быть использован в качестве замедлителей горения (антипиренов) для полимерных композиций на основе вспенивающегося полистирола. В частности, изобретение относится к модифицированному диенсодержащему (со)полимеру, способу его получения и применению в качестве замедлителя горения (антипирена) для вспенивающегося полистирола. Заявляемый в изобретении модифицированный диенсодержащий (со)полимер характеризуется высокой термостойкостью, а именно температурой 5%-ной потери массы по меньшей мере 180°C, он имеет молекулярную массу по меньшей мере 1500 г/моль и содержание галогена по меньшей мере 35 мас.% в расчете на (со)полимер.

B1

043962

043962

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области модифицированных диенсодержащих (со)полимеров, в частности модифицированному бутадиен-стирольному сополимеру, который может быть использован в качестве замедлителя горения (антипирена) для полимерных композиций на основе вспенивающегося полистирола. В частности, изобретение относится к модифицированному диенсодержащему (со)полимеру, способу его получения и применению в качестве замедлителя горения (антипирена) для полистирола, в том числе и вспенивающегося полистирола.

Уровень техники

Замедлители горения (антипирены) широко используются в изделиях из различных полимеров и полимерных композиций, например, изделиях на основе вспенивающегося полистирола, для придания им огнезащитных свойств. В таких полимерных композициях в качестве замедлителей горения (антипиренов) обычно используют различные низкомолекулярные бромированные соединения, например гексабромциклододекан (ГБЦД). Однако результаты многих исследований показали способность ГБЦД к биологическому накоплению, высокую токсичность и стойкость к воздействию факторов окружающей среды. Это привело к ограничению использования ГБЦД в качестве замедлителя горения (антипирена) с целью снижения экологических рисков.

Для некоторых полимерных композиций, например, на основе вспенивающегося полистирола, температуры переработки зачастую являются очень высокими, в результате чего замедлитель горения (антипирен) может разлагаться во время процесса переработки полимерной композиции. При этом наблюдается потеря полимерными композициями огнезащитных свойств и образование продуктов разложения, таких как НВг. Следовательно, важно, чтобы замедлитель горения (антипирен) был термически стабилен при температурах переработки полимерных материалов, а также отвечал требованиям нетоксичности и экологичности.

В качестве альтернативы ГБЦД из уровня техники известны более экологичные, по сравнению с ГБЦД, замедлители горения (антипирены), которые получают на основе диенсодержащих (со)полимеров, в частности, бутадиен-стирольных сополимеров.

Примерами таких антипиренов являются бромированные бутадиен-стирольные сополимеры, раскрытые, например, в заявке WO2008021417 и патенте RU2414479.

Так в патенте RU2414479 предложен термостойкий бромированный бутадиен-стирольный сополимер, который может быть использован в качестве замедлителя горения (антипирена) во вспененных и невспененных полимерных материалах. Указанный бромированный бутадиен-стирольный сополимер характеризуется уровнем содержания небромированных неароматических двойных связей, меньшим или равным 15% в расчете на содержание неароматических двойных связей в сополимере перед проведением бромирования согласно определению по методу ^1H ЯМР-спектроскопии, и температурой пятипроцентной потери массы, равной по меньшей мере 200°C согласно определению по методу термогравиметрического анализа (ТГА).

Также в патенте RU2414479 предложен способ получения указанного выше термостойкого бромированного сополимера, который включает:

- получение гомогенного реакционного раствора сополимера, бромлирующего агента, в частности трибромидом тетраалкиламмония, и растворителя;

- выдерживание реакционного раствора в условиях проведения реакции в течение периода времени, достаточного для бромирования по меньшей мере 85% неароматических двойных связей, содержащихся в сополимере;

- извлечение бромированного сополимера путем пропускания фильтрата через силикагель или слой ионообменной смолы;

- промывание фильтрата водным раствором гидросульфита натрия для нейтрализации не вступившего в реакцию бромлирующего агента;

- извлечение бромированного (со)полимера путем осаждения в метаноле.

Кроме того, в патенте RU2414479 предложена полимерная смесь, содержащая указанный термостойкий бромированный бутадиен-стирольный сополимер, а также предложено формованное изделие, содержащее указанную полимерную смесь.

Недостатком указанного замедлителя горения (антипирена) является его низкая термическая стабильность, проявляющаяся при высоких температурах переработки вспенивающегося полистирола, а также ограниченная совместимость высокобромированных бутадиен-стирольных сополимеров, что может вызвать трудности в получении однородной структуры вспененного полистирола при больших толщинах получаемых из него изделий.

Также одним из примеров полимерных замедлителей горения (антипиренов) для вспенивающегося полистирола являются гидросибромированные бутадиен-стирольные сополимеры, раскрытые, например, в заявке WO2016123263.

Предложенный в заявке WO2016123263 замедлитель горения (антипирен) получают путем взаимодействия бутадиен-стирольного сополимера с трибромидом четвертичного аммония с целью бромирования от 50 до 98% повторяющихся звеньев бутадиена в исходном сополимере с получением частично

бромированного сополимера с последующим взаимодействием частичного бромированного сополимера с N-галоимидом, например, N-хлорсукцинимидом, N-бромсукцинимидом, в присутствии воды и смешивающегося с водой растворителя с целью галогидратации части повторяющихся звеньев бутадиена с получением гидроксисбромированного бутадиен-стирольного сополимера. Получаемый в результате гидроксисбромированный бутадиен-стирольный сополимер содержит от 2 до 50 мас.% звеньев бутадиена, которые являются гидроксисбромированными, и от 50 до 98 мас.% звеньев бутадиена, которые являются бромированными, и имеет температуру пятипроцентной потери массы по меньшей мере 250°C.

Недостатком указанного замедлителя горения (антипирена) является его низкая термическая стабильность, проявляющаяся при высоких температурах переработки вспенивающегося полистирола, а также отсутствие функциональных групп, способных поглощать выделяющийся при высоких температурах НВг.

Помимо этого, недостатками предложенного в указанном изобретении способа получения замедлителя горения (антипирена) являются длительность проведения стадии получения гидроксисбромированного бутадиен-стирольного сополимера, длительность стадии его выделения из реакционной массы, а также необходимость использования дорогостоящих реагентов, в частности, N-галоимида.

Кроме того, из уровня техники (патент RU2530021) известно использование бромированного и эпоксицированного бутадиен-стирольного сополимера в качестве замедлителя горения для вспенивающегося полистирола.

Согласно указанному изобретению антипирены получают способом, включающим:

эпоксицирование исходного бутадиен-стирольного сополимера с молекулярной массой по меньшей мере 700 таким образом, что по меньшей мере часть несопряженных углерод-углеродных двойных связей подвергается эпоксицированию;

бромирование по меньшей мере части оставшихся несопряженных углерод-углеродных двойных связей приведением в контакт эпоксицированного на стадии а) бутадиен-стирольного сополимера и трибромида четвертичного аммония с получением бромированного и эпоксицированного бутадиен-стирольного сополимера.

Получаемый в соответствии с указанным изобретением замедлитель горения (антипирен) характеризуется молекулярной массой по меньшей мере 1500, содержанием брома по меньшей мере 35 мас.% и температурой пятипроцентной (5%-ной) потери массы по меньшей мере 180°C.

Однако, несмотря на то, что указанный замедлитель горения (антипирен) содержит эпоксидные группы, способные поглощать НВг, выделяющийся при высоких температурах переработки полимерных композиций на основе вспенивающегося полистирола, наблюдается низкая совместимость такого замедлителя горения (антипирена) с полистиролом, что подтверждается сравнительными экспериментами, приведенными ниже.

Таким образом, известные из уровня техники замедлители горения (антипирены) на основе диенсодержащих (со)полимеров и способы их получения являются недостаточно эффективными, а также требуют больших экономических и временных затрат.

В связи с этим одним из перспективных направлений является разработка замедлителя горения (антипирена) на основе диенсодержащего (со)полимера, который будет термостойким, будет отвечать требованиям экологичности, а также не будет оказывать влияния на процесс полимеризации и образования гранул полистирола и при этом будет обеспечивать отличные огнезащитные свойства полистиролу, в том числе и вспенивающемуся полистиролу.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка модифицированного диенсодержащего (со)полимера, который может быть использован в качестве замедлителя горения (антипирена) для вспенивающегося полистирола, а также разработка способа его получения.

Получаемые модифицированные диенсодержащие (со)полимеры характеризуются высокой термостойкостью, а именно температурой 5%-ой потери массы, которая составляет по меньшей мере 180°C, характеризуются молекулярной массой по меньшей мере 1500 г/моль и содержанием галогена по меньшей мере 35 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера, а также не оказывают влияния на процесс полимеризации и образования гранул полистирола.

Данная техническая задача решается и достижение технического результата обеспечивается за счет получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера, включающего эпоксидные группы, гидроксильные группы, а также атомы галогена, который может быть получен путем взаимодействия исходного диенсодержащего (со)полимера с модифицирующей системой, включающей галоген и воду, в присутствии алифатического спирта.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что модифицированный диенсодержащий (со)полимер, включающий эпоксидные группы, гидроксильные группы, а также атомы галогена, является термостойким, а также не оказывает влияния на процесс полимеризации и образования гранул полистирола.

Кроме того, авторами настоящего изобретения было обнаружено, что указанный модифицированный диенсодержащий (со)полимер может быть получен путем использования в качестве модифицирующего

шей системы смеси галогена и воды в присутствии алифатического спирта. Модифицирующая система позволяет ввести в структуру исходного (со)полимера гидроксильные группы и атомы галогена с последующим частичным протеканием реакции дегидрогалогенирования с образованием эпоксидных групп в структуре (со)полимера.

Настоящее изобретение позволяет получить модифицированный диенсодержащий (со)полимер, включающий эпоксидные и гидроксильные группы, а также атомы галогена, который может быть использован в качестве замедлителя горения (антипирена) в различных полимерных композициях, например, на основе полистирола, в том числе и вспенивающегося полистирола.

Описание фигур

Для пояснения технических решений, раскрывающих суть настоящего изобретения, представлены фиг. 1 и фиг. 2.

На фиг. 1 представлена блок-схема, показывающая последовательность стадий получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 2 приведен спектр ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода (^1H ЯМР-спектр) получаемого модифицированного диенсодержащего (со)полимера, содержащего эпоксидные группы, гидроксильные группы и атомы галогена.

Подробное описание изобретения

Далее приводится описание различных аспектов реализации настоящего изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением получаемый модифицированный диенсодержащий (со)полимер представляет собой термостойкий модифицированный диенсодержащий (со)полимер, который характеризуется средневесовой молекулярной массой по меньшей мере 1500 г/моль, предпочтительно от 2000 до 280000 г/моль, более предпочтительно от 10000 до 150000 г/моль, наиболее предпочтительно от 60000 до 100000 г/моль, в котором множество несопряженных углерод-углеродных двойных связей, где по меньшей мере две (но меньше чем все несопряженные углерод-углеродные двойные связи) подвергаются модификации, и модифицированный диенсодержащий (со)полимер содержит по меньшей мере 35 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 75 мас.% галогена в расчете на массу всего (со)полимера, по меньшей мере одну эпоксидированную несопряженную углерод-углеродную двойную связь и по меньшей мере одну гидроксигалогенированную несопряженную углерод-углеродную двойную связь.

Под термином «термостойкость» в настоящем изобретении понимают температуру пятипроцентной потери массы модифицированного диенсодержащего (со)полимера, определенную методом термогравиметрического анализа (ТГА), описанного ниже.

Получаемый термостойкий модифицированный диенсодержащий (со)полимер содержит по меньшей мере одну эпоксидную группу, при этом содержание эпоксидных групп в получаемом модифицированном диенсодержащем (со)полимере составляет от 0,01 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 3 мас.%, более предпочтительно от 1 до 2 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

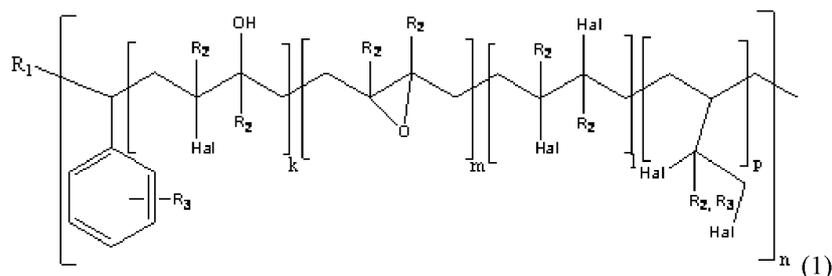
Получаемый термостойкий модифицированный диенсодержащий (со)полимер содержит по меньшей мере одну гидроксильную группу, при этом содержание гидроксильных групп в получаемом модифицированном диенсодержащем (со)полимере составляет от 0,05 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 3 мас.%, более предпочтительно от 0,15 до 1 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

Наличие двух типов функциональных групп помимо атомов галогена в модифицированном диенсодержащем (со)полимере позволяет решать несколько задач, а именно эпоксидные группы функционируют в качестве поглотителей НВг, который, как указывалось выше, может выделяться при переработке полимеров и полимерных композиций, содержащих замедлитель горения (антипирен), при повышенных температурах. В свою очередь, гидроксильные группы придают полярный и гидрофильный характер (со)полимеру.

В результате, при введении замедлителя горения (антипирена) в процесс суспензионной полимеризации стирола образуется стабильная суспензия, процесс полимеризации стирола протекает без отклонений за счет комплексного влияния трех видов функциональных групп, а именно эпоксидной группы, гидроксильной группы и атомов галогена, одновременно присутствующих в модифицированном диенсодержащем (со)полимере. Это приводит к лучшему распределению замедлителя горения (антипирена) в суспензии в процессе суспензионной полимеризации стирола, что позволяет получить соответствующий требованиям потребителей гранулометрический состав полистирола.

В соответствии с этим температура 5%-ной потери массы модифицированного диенсодержащего (со)полимера составляет по меньшей мере 180°C, предпочтительно по меньшей мере 200°C, более предпочтительно по меньшей мере 220°C.

Примером получаемого в соответствии с настоящим изобретением модифицированного диенсодержащего (со)полимера является, но не ограничивается им, модифицированный диенсодержащий (со)полимер с общей формулой (1):



где R_1 - R_3 - являются одинаковыми или различными и могут представлять собой водород или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 6, например, алкильную группу; Hal - представляет собой галоген, который выбирают из хлора, брома или йода; k , m , l , p - могут быть одинаковыми или различными и составлять предпочтительно $1 < k < 37$, $0 < m < 19$, $2 < (l+p) < 3660$, более предпочтительно $6 < k < 12$, $3 < m < 6$, $610 < (l+p) < 1220$, наиболее предпочтительно $7 < k < 10$, $4 < m < 5$, $730 < (l+p) < 980$; n - количество полимерных звеньев цепи, которое составляет $50 < n < 450$, предпочтительно $100 < n < 350$, более предпочтительно $140 < n < 250$.

В соответствии с настоящим изобретением модифицированный диенсодержащий (со)полимер получают с применением модифицирующей системы, в качестве которой используют смесь галогена и воды в присутствии алифатического спирта.

В качестве исходных диенсодержащих сополимеров могут быть использованы полимеры и сополимеры сопряженных диенов.

В еще одном варианте реализации настоящее изобретение представляет способ получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера, который включает следующие стадии:

стадию растворения: (необязательно) предварительное измельчение исходного диенсодержащего (со)полимера с последующим растворением в углеводородном растворителе;

стадию модификации: добавление компонентов модифицирующей системы к раствору исходного диенсодержащего (со)полимера в углеводородном растворителе, полученного на стадии а);

стадию нейтрализации и разделения: добавление водного раствора нейтрализующего агента к полученной на стадии б) реакционной массе и разделение водного и органического слоев;

стадию осаждения: осаждение модифицированного диенсодержащего (со)полимера путем добавления избытка спирта-осадителя к органическому слою;

стадию выделения: фильтрация и последующая сушка осажденного модифицированного диенсодержащего (со)полимера,

при этом способ отличается тем, что на стадии б) модификации в качестве модифицирующей системы используют смесь галогена и воды в соотношении галоген:вода от 1:0,01 до 1:1, предпочтительно от 1:0,7 до 1:0,5, более предпочтительно от 1:0,25 до 1:0,7 в расчете на общее количество двойных связей.

Стадия а) растворение.

На указанной стадии необязательно осуществляют предварительное измельчение исходного диенсодержащего (со)полимера с последующим его растворением в углеводородном растворителе при перемешивании.

Исходный диенсодержащий (со)полимер может представлять собой полимеры и сополимеры сопряженных диенов.

Подходящими сопряженными диенами являются сопряженные диены с числом углеродных атомов от 4 до 12, например, 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен), 2-этил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(C_1 - C_5 алкил)-1,3-бутадиены, такие как 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, фенил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-метил-пентадиен, 4-метил-пентадиен, или их смеси, и др. Предпочтительно используют 1,3-бутадиен или изопрен.

Подходящими сомономерами в исходном диенсодержащем (со)полимере являются винилароматические соединения, такие как стирол, α -метилстирол, орто-, мета- и пара-метилстирол, 3-винилтолуол, этилвинилбензол, 4-циклогексилстирол, пара-трет-бутилстирол, метоксистирола, винилмезитилен, дивинилбензол, 1-винилнафталин, 2,4,6-триметилстирол и др., или их смеси. Предпочтительно используют стирол или α -метилстирол.

Подходящие полимеры и сополимеры сопряженного диена содержат по меньшей мере 30 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%, более предпочтительно 70 мас.% полимеризованных звеньев сопряженного диена.

Предпочтительно в качестве диенсодержащего (со)полимера могут быть использованы такие (со)полимеры как бутадиеновый, бутадиен-стирольный и бутадиен-стирол-изопреновый, наиболее предпочтительно бутадиен-стирольный сополимер, который может представлять собой ди- и триблок-сополимеры бутадиена и стирола.

Примерами коммерчески доступных диенсодержащих (со)полимеров являются, но не ограничиваются ими, бутадиеновые полимеры с торговым наименованием СКД-НД (BR-1243 Nd марка В (LP)), СКД-НД (BR-1243 Nd марка В), СКД-НД ВВ (BR-1243 ND HV), блоксополимеры бутадиена и стирола с торговым наименованием ДСТ Р 30-00, СБС Л 30-01А, СБС Р 30-00А, ДСТ Л 30-01, ДСТ Л 30-01 (СР), бутадиен-стирольный сополимер, полученный методом растворной полимеризации, с торговым наименованием ДССК-2560-М27 (марка АА), ДССК-2560-М27 ВВ (марка А), ДССК-4040-М27 (марка А) производства ПАО "СИБУР-Холдинг".

Подходящие исходные диенсодержащие (со)полимеры имеют средневесовую молекулярную массу по меньшей мере 700 г/моль, предпочтительно от 1000 до 400000 г/моль, более предпочтительно от 2000 до 300000 г/моль, более предпочтительно от 5000 до 200000 г/моль, более предпочтительно от 20000 до 120000 г/моль, наиболее предпочтительно от 20000 до 50000 г/моль, с коэффициентом полидисперсности от 0,8 до 3, более предпочтительно от 1 до 1,8, наиболее предпочтительно от 1,1 до 1,5, с количеством 1,2-звеньев равным по меньшей мере от 10 до 100 мас.%, предпочтительно по меньшей мере от 50 до 99 мас.%, более предпочтительно от 60 до 80 мас.% на полибутадиеновую часть (со)полимера.

Измельчение, в случае необходимости, исходного диенсодержащего (со)полимера осуществляют любыми способами, известными из уровня техники, например, с помощью дробилок (ножевые, молотковые, роторные), мельниц (струйные, шнековые), и т.п.

При растворении исходного диенсодержащего (со)полимера перемешивание могут осуществлять любым способом, известным из уровня техники, например, с использованием аппарата с мешалкой, статического смесителя, при температуре от 10 до 50°C, предпочтительно от 15 до 40°C, более предпочтительно от 20 до 30°C.

Подходящими растворителями являются, но не ограничиваются ими, углеводородные растворители, предпочтительно имеющие чистоту 99% и более, и представляющие собой простые эфиры, например, тетрагидрофуран, галогенированные насыщенные алифатические углеводороды, например, тетрахлорид углерода, хлороформ, дибромметан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, циклоалифатические углеводороды, например, циклогексан, ароматические углеводороды, например, толуол, галогенированные ароматические углеводороды, например, бромбензол, хлорбензол и дихлорбензол. Предпочтительными углеводородными растворителями являются такие, которые являются жидкими в условиях модификации исходного диенсодержащего (со)полимера, и которые не реагируют нежелательным образом с модифицирующей системой или исходным (со)полимером. Предпочтительно в качестве растворителя используют тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, циклогексан, толуол, наиболее предпочтительно используют тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорметан.

Массовое соотношение углеводородного растворителя к исходному диенсодержащему (со)полимеру составляет от 5:1 до 30:1, предпочтительно от 8:1 до 20:1, более предпочтительно от 10:1 до 15:1.

Время процесса растворения составляет не более 60 мин, не более 50 мин, не более 40 мин, не более 30 мин, не более 25 мин, не более 20 мин, не более 15 мин, не более 13 мин, не более 11 мин, не более 9 мин, не более 7 мин, не более 5 мин.

Полученная в результате описанной выше стадии растворения масса представляет собой раствор исходного диенсодержащего (со)полимера в углеводородном растворителе.

Стадия b) модификация.

На стадии b) модификации осуществляют добавление компонентов модифицирующей системы к полученному на стадии a) раствору исходного диенсодержащего (со)полимера.

В соответствии с настоящим изобретением в качестве модифицирующей системы совместно используют галоген и воду в присутствии алифатического спирта в массовом соотношении галоген:вода от 1:0,01 до 1:1, предпочтительно от 1:0,7 до 1:0,5, более предпочтительно от 1:0,25 до 1:0,7 в расчете на общее количество двойных связей.

В качестве галогена используют хлор, бром или йод в виде элементарных соединений как таковых, а также в виде растворов в углеводородном растворителе.

Предпочтительно в качестве галогена используют элементарный бром (Br₂) как таковой, а также в виде раствора в углеводородном растворителе с содержанием брома не более 70 мас.%, более предпочтительно не более 60 мас.%, наиболее предпочтительно не более 50 мас.%.

В контексте настоящего изобретения вода представляет собой, но не ограничивается этим, дистиллированную, деионизированную, деминерализованную, осмотическую, бидистиллированную воду.

В качестве алифатического спирта используют спирты с содержанием атомов углерода от 1 до 6, такие как метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол, гексанол, но не ограничиваются ими. Предпочтительно в качестве алифатического спирта используют пропанол, бутанол, изобутанол, пентанол, более предпочтительно используют бутанол, изобутанол и пентанол.

Соотношение исходный диенсодержащий (со)полимер:модифицирующая система:алифатический спирт составляет от 1:1,5:3 до 1:5:3, более предпочтительно от 1:2:3 до 1:4:3, наиболее предпочтительно от 1:2,5:3 до 1:3:3.

Порядок добавления компонентов модифицирующей системы и алифатического спирта к раствору

исходного диенсодержащего (со)полимера может быть любым. Предпочтительно сначала к раствору исходного диенсодержащего (со)полимера добавляют алифатический спирт с последующим добавлением воды и галогена или его раствора, или наоборот.

Добавление галогена предпочтительно осуществляют в виде его раствора в алифатическом углеводородном растворителе путем дозирования раствора в реакционную массу. Галоген может быть растворен в углеводородном растворителе или их смеси, предпочтительно имеющем чистоту 99% и более, и представляющем собой простые эфиры, например, тетрагидрофуран, галогенированные насыщенные алифатические углеводороды, например, хлороформ, дибромметан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, циклоалифатические углеводороды, например, циклогексан, ароматические углеводороды, например, толуол, галогенированные ароматические углеводороды, например, бромбензол, хлорбензол и дихлорбензол. Предпочтительно дозировать галоген в виде его раствора в том же растворителе, который использовался на стадии а) для растворения исходного диенсодержащего (со)полимера.

Также галоген можно дозировать в реакционную массу в виде раствора в углеводородном растворителе, как указано выше, после предварительного смешения такого раствора с водой.

Скорость дозирования раствора галогена или смеси раствора галогена и воды составляет от 0,80 до 50 мл/мин, предпочтительно от 1 до 10 мл/мин, более предпочтительно от 1,5 до 5 мл/мин. Очень высокая скорость дозирования приводит к локальным перегревам реакционной массы, увеличению ее вязкости, что в свою очередь может привести к получению модифицированного диенсодержащего (со)полимера с низким (менее 35 мас.%) содержанием атомов галогена.

Единовременное добавление всего объема раствора галогена к раствору исходного диенсодержащего (со)полимера может привести к его сшивке, к локальным перегревам реакционной массы, увеличению вязкости реакционной массы, что также может привести к получению модифицированного диенсодержащего (со)полимера с низким (менее 35 мас.%) содержанием атомов галогена.

Стадию модификации осуществляют в любом известном из уровня техники оборудовании периодического или непрерывного действия. Подходящим оборудованием является, но не ограничивается им, реактор с мешалкой непрерывного действия, реактор с мешалкой периодического действия, автоклав с мешалкой, которые предназначены для работы с высококоррозионными средами.

Предпочтительно стадию модификации исходного диенсодержащего (со)полимера осуществляют без доступа света, например, путем проведения процесса модификации в сосудах из затемненного стекла, путем оборачивания реактора фольгой, или путем проведения процесса в металлических реакторах, с целью снижения вероятности протекания реакций неселективного фотокаталитического галогенирования.

Стадию модификации осуществляют при температуре от 0 до 50°C, предпочтительно от 20 до 45°C, более предпочтительно от 30 до 40°C, и атмосферном давлении.

Скорость перемешивания реакционной массы после добавления модифицирующей системы составляет от 50 до 600 об/мин, предпочтительно от 100 до 500 об/мин, более предпочтительно от 200 до 300 об/мин.

Время стадии модификации может быть любым удобным временем, достаточным для достижения необходимой степени модификации исходного диенсодержащего (со)полимера, описанной выше. Предпочтительно время модификации составляет по меньшей мере 15 мин, по меньшей мере 20 мин, по меньшей мере 25 мин, по меньшей мере 30 мин, по меньшей мере 45 мин, по меньшей мере 60 мин, по меньшей мере 120 мин.

Полученная после стадии б) модификации масса содержит целевой продукт - модифицированный диенсодержащий (со)полимер.

Стадия с) нейтрализация и разделение.

Данная стадия включает нейтрализацию полученной на стадии б) реакционной массы, содержащей модифицированный диенсодержащий (со)полимер, путем добавления раствора нейтрализующего агента с последующей промывкой нейтрализованной реакционной массы водой и разделением водного слоя и органического слоя, содержащего модифицированный диенсодержащий (со)полимер.

В качестве нейтрализующего агента используют известные из уровня техники водные основные растворы, но не ограничиваются ими, например, гидроксида натрия, тиосульфата натрия, бисульфита натрия, карбоната натрия и т.д. Предпочтительно используют водный раствор гидроксида натрия.

Мольное соотношение количества нейтрализующего агента к количеству добавленного галогена обычно составляет от 1:1 до 3:1, предпочтительно от 1:1 до 2:1, более предпочтительно 1:1.

Предпочтительно процесс нейтрализации осуществляют при температуре от 15 до 50°C, предпочтительно от 20 до 40°C, более предпочтительно от 25 до 30°C, и атмосферном давлении.

Промывку водой осуществляют с использованием по меньшей мере однократного, предпочтительно по меньшей мере двукратного, более предпочтительно по меньшей мере трехкратного избытка воды по отношению к объему реакционной массы, подвергнутой нейтрализации, в результате чего происходит разделение реакционной массы на два слоя: органический слой, содержащий модифицированный диенсодержащий (со)полимер, и водный слой.

Разделение органического и водного слоев осуществляют с помощью любого оборудования, из-

вестного из уровня техники, например, с использованием делительной воронки, сепаратора, отстойника.

Стадия d) осаждение.

Для осаждения полученного на стадии b) модифицированного диенсодержащего (со)полимера к полученному на стадии c) органическому слою, содержащему модифицированный диенсодержащий (со)полимер, добавляют спирт-осадитель. Массовое соотношение спирт-осадитель:модифицированный диенсодержащий (со)полимер в пределах от 15:1 до 1:1, предпочтительно от 10:1 до 3:1, более предпочтительно от 5:1 до 4:1.

Подходящими спиртами-осадителями являются, но не ограничиваются ими, алифатические спирты с числом атомов углерода от 1 до 4. Примерами таких спиртов являются, но не ограничиваются ими, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол. Предпочтительно в качестве спирта-осадителя используют метанол и этанол.

Стадия e) выделение

На стадии e) выделения для очистки модифицированного диенсодержащего (со)полимера от остатков растворителя и спирта-осадителя проводят фильтрацию с помощью любых известных из уровня техники аппаратов, например, с помощью фильтров, снабженных пористыми фильтровальными перегородками, нутч-фильтров и т.д.

Фильтрацию модифицированного диенсодержащего (со)полимера проводят при температуре от 20 до 40°C включительно.

С целью удаления из полученного модифицированного диенсодержащего (со)полимера воды и/или ее паров, растворителя и/или его паров проводят процесс осушки указанного (со)полимера. Процесс осушки модифицированного диенсодержащего (со)полимера можно производить физическими методами, обычно используемыми для разделения и очистки органических веществ (отгонка растворителя при пониженном давлении, сушка в вакуумном сушильном шкафу и т.д.), а также с помощью осушающих реагентов, которые удаляют влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой и растворителями.

Предпочтительно сушку осуществляют при температуре от 50 до 105°C и давлении от 20 до 1 кПа.

Более подробно изобретение поясняется фиг. 1, на которой представлена блок-схема получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера, где 101 - блок растворения исходного диенсодержащего (со)полимера, 102 - блок модификации исходного диенсодержащего (со)полимера, 103 - блок нейтрализации и разделения, 104 - блок осаждения, 105 - блок фильтрации, 106 - блок сушки.

Согласно представленному способу исходный диенсодержащий (со)полимер, при необходимости измельченный, (1) направляют в блок растворения 101, где он смешивается с углеводородным растворителем (2) с получением раствора исходного диенсодержащего (со)полимера (3). Далее указанный раствор (со)полимера (3) поступает в блок модификации 102, в который также подают модифицирующую систему (4) и алифатический спирт (5). После этого полученный в блоке 102 модифицированный диенсодержащий (со)полимер (6) направляют в блок нейтрализации и разделения 103, в который подают нейтрализующий агент (7) с последующей подачей воды (8) для промывки нейтрализованной реакционной массы, после чего осуществляют разделение органического слоя (10), содержащего модифицированный диенсодержащий (со)полимер, и водного слоя (9). Затем органический слой (10), содержащий модифицированный диенсодержащий (со)полимер, поступает в блок осаждения 104, в который также подают спирт-осадитель (11) с целью осаждения модифицированного диенсодержащего (со)полимера. Далее осажденный модифицированный диенсодержащий (со)полимер (12) последовательно (12, 13) подают в блок фильтрации 105 и в блок сушки 106 с целью получения конечного продукта - модифицированного диенсодержащего (со)полимера (14). Также способ получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера может включать блок регенерации углеводородного растворителя с последующей его рециркуляцией в блок 101 растворения исходного диенсодержащего (со)полимера (на фиг. 1 не показано).

Представленная на фиг. 1 схема является примером осуществления настоящего изобретения и не ограничивает его.

Получаемые в соответствии с настоящим изобретением модифицированные диенсодержащие (со)полимеры могут быть использованы в качестве замедлителей горения (антипиренов) в различных полимерах и полимерных композициях, например, на основе вспенивающегося полистирола, для придания им огнезащитных свойств. При этом замедлители горения должны быть совместимы с полимером или полимерной композицией.

В соответствии с настоящим изобретением модифицированный диенсодержащий (со)полимер вводят в полимер или полимерную композицию на стадии получения. Так, например, модифицированный диенсодержащий (со)полимер вводят во вспенивающийся полистирол на стадии его получения по способу, включающему получение полистирола путем полимеризации стирола в присутствии инициатора полимеризации, стабилизатора полимеризации и др., с последующим осуществлением стадии вспенивания полученного полистирола (см. патент US5086078, например).

При этом содержание используемого в качестве замедлителя горения (антипирена) модифицированного диенсодержащего (со)полимера не должно быть ниже 0,5 мас.ч., предпочтительно не ниже 0,7 мас.ч., более предпочтительно не ниже 1 мас.ч., на 100 мас.ч. полимера, в противном случае снижается

эффективность улучшения огнестойких характеристик получаемого полимера или полимерной композиции, в частности вспенивающегося полистирола или композиции на его основе.

Кроме того, полимерные композиции, например, на основе вспенивающегося полистирола, согласно настоящему изобретению, могут также включать следующие обычные добавки, обеспечивающие достижение необходимого комплекса технологических, физико-механических и эксплуатационных характеристик, например: антистатики, стабилизаторы, красители, смазки, наполнители, антиагломераторы и т.п.

В соответствии с настоящим изобретением композиции на основе вспенивающегося полистирола могут быть использованы для производства широкого ассортимента изделий, таких как строительная тепло- и звукоизоляция, в частности, тепло- и звукоизоляционные плиты, несъемная опалубка, комплектующие для автомобилей, плавучие изделия, а также в качестве сырья для пенополистирольных блоков, требуемых при строительстве дорог и мостов, упаковки бытовой техники.

Модифицированный диенсодержащий (со)полимер, получаемый согласно настоящему изобретению, может быть использован в качестве замедлителя горения (антипирена) во вспенивающемся полистироле, т.к. характеризуется высокой термостойкостью, а именно температурой 5%-ной потери массы по меньшей мере 180°C, измеренной методом термогравиметрического анализа, не оказывает влияния на процесс полимеризации и процесс образования гранул полимера, в частности, полистирола, что подтверждается гранулометрическим составом получаемого полистирола. Кроме того, получаемый в соответствии с настоящим изобретением замедлитель горения (антипирен) придает вспенивающемуся полистиролу огнезащитные свойства, позволяющие отнести вспенивающийся полистирол, который содержит предлагаемый в соответствии с настоящим изобретением замедлитель горения (антипирен), к умеренновоспламеняемым материалам с классом воспламеняемости В2 (в соответствии с п.7 ст. 13 "Технического регламента о требованиях пожарной безопасности" (Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ, ред. от 29.07.2017)).

Данное изобретение более конкретно описывается приведенными ниже примерами. Эти примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Осуществление изобретения

Методы исследования модифицированного (со)полимера.

Термогравиметрический анализ (ТГА).

С целью определения термостойкости получаемого модифицированного диенсодержащего (со)полимера осуществляли измерение температуры 5%-ной потери массы путем исследования термического поведения образцов (со)полимера методом синхронного термического анализа (СТА) (совмещенные методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ)) в соответствии с ISO11358 с помощью прибора STA 449 Jupiter NETZSCH.

Условия эксперимента: инертная атмосфера (аргон) в температурном диапазоне от 30°C до 600°C, скорость нагрева - 10°C/мин.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Микроструктуру полимерной цепи образцов модифицированного диенсодержащего (со)полимера определяли методом ЯМР-спектроскопии на ядрах водорода ^1H с помощью прибора Bruker Avance III (400 МГц). Для приготовления раствора для исследования образец массой 30 мг растворяли в 0,6 мл дейтерированного хлороформа. Количество сканирований на ядрах ^1H - 32.

Гель-проникающая хроматография (ГПХ).

Молекулярно-массовые характеристики образцов исходного диенсодержащего (со)полимера и модифицированного диенсодержащего (со)полимера определяли методом низкотемпературной ГПХ в соответствии с ISO16014-3 на жидкостном хроматографе Agilent 1200, детектор - рефрактометрический.

Условия проведения анализа: элюент - тетрагидрофуран; температура растворения и измерения - 40°C, скорость потока элюента 1,0 мл/мин; колонка PLgel Mixed-C (2-3 шт.). Расчет проводили по относительной калибровке по полистирольным стандартам (EasiVial PS-H 4ml, Agilent Technologies) с использованием констант Марка-Хаувинка для (со)полимера $K=0,000374$, $\alpha=0,699$.

Гранулометрический состав полистирола.

Гранулометрический состав порошка полистирола определяли на аппарате для рассева частиц HAVER EML digital plus. Для рассева использовали набор сит с диаметром ячеек: 2,0; 1,6; 1,0; 0,70; 0,40; 0,20 мм. Время рассева - 15 мин. Массу порошка на ситах определяли гравиметрическим методом.

Испытание на огнестойкость.

Определение огнестойкости образцов вспененного полистирола, содержащего замедлитель горения (антипирен), осуществляли в соответствии с ТУ 2214-019-53505711-2010.

Подготовка образца: от формованной детали отрезали 40 мм и выбрасывали в отходы. Затем вырезали 5 образцов размерами $(190\pm 1)\times(90\pm 0,5)\times(20,0\pm 0,5)$ мм так, чтобы не было технологической пленки, образующейся при формировании блока, трещин, сколов и раковин. Нижняя грань образца должна быть вырезана гладко с острыми кромками и образовывать прямые углы с боковыми гранями.

Метод основан на определении высоты пламени горящего образца, в течение 20 с после удаления

источника огня.

Подготовка к испытанию:

Осуществляли подготовку и вывод прибора на рабочий режим. Отключили вентиляцию в камере. Провели замер скорости воздуха термоанемометром в вытяжной трубе испытательной камеры. Требуемое значение от 0,5 до 0,8 м/с.

Перед испытанием образцы кондиционировали не менее 14 дней при температуре $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(50 \pm 20)\%$ до постоянной массы.

Далее на образец наносили метку на расстоянии 150 мм от нижней кромки на лицевой и обратной стороне. Затем образцы подвешивали в камере обжига вертикально в креплении измерительной меткой вверх, а нижнюю кромку располагали в одной плоскости с отметкой держателя штатива. Затем держатель с образцом перемещали вертикально так, чтобы насадка-стабилизатор для воздействия пламени, касанием проходила по нижней кромке образца.

После чего зажигали горелку и регулировали пламя с помощью шаблона, удерживаемого сбоку так, чтобы высота пламени с желтым свечением была (20 ± 1) мм. Перед каждым воздействием пламени на образец проверяли высоту пламени.

Под образец на дно испытательной камеры в проволочный короб укладывали в 2 слоя фильтровальную бумагу.

Проведение испытаний:

Камеру обжига закрывали. Сбоку к центру свободного конца (кромки) образца подводили повернутую под углом 45° горелку с пламенем, после чего включали секундомер. Образец подвергали воздействию пламени в течение 15 с, после чего горелку отводили и наблюдали за горением образца. При этом измеряли время от начала воздействия пламени до момента, когда вершина пламени горящего образца достигала мерной метки 150 мм, если до этого пламя не гасло само. Испытания прерывали по истечении 20 с (с начала обработки образца пламенем) и оценивали максимальную высоту пламени и стекание каплями (отпадание горящих фрагментов).

Испытание считается выполненным, если для каждого из 5 испытанных образцов вершина пламени горящего образца до истечения 20-й секунды не выйдет за пределы измерительной метки, и при падении горящих капель (отпадании горящих фрагментов) они горят на фильтровальной бумаге не более 2с, а также не приводят к возгоранию фильтровальной бумаги.

Пример 1. Получение модифицированного диенсодержащего сополимера.

В колбу из темного стекла объемом 250 мл добавляли раствор исходного бутадиен-стирольного сополимера в дихлорметане (10 г сополимера на 150 г дихлорметана). Далее в колбу добавляли 30 г бутанола, 7,6 г воды, после чего осуществляли дозирование раствора 17,74 г брома в 20 мл дихлорметана. Реакцию модификации проводили в течение 30-40 мин. После окончания реакции в колбу добавляли раствор гидроксида натрия (NaOH) и проводили нейтрализацию в течение 1 ч. Затем реакционную массу, содержащую модифицированный диенсодержащий (со)полимер, промывали трехкратным объемным избытком воды.

Далее полученный модифицированный диенсодержащий (со)полимер отфильтровывали с последующим его осаждением в изопропанол, после чего осуществляли его осушение путем отгонки растворителя при температуре $30-95^\circ\text{C}$ и давлении 3 кПа, с последующей дополнительной осушкой в вакуумном сушильном шкафу при 70°C и 0,5 кПа.

Характеристики модифицированного диенсодержащего (со)полимера, полученного по примеру 1, представлены в табл. 1.

Спектр ЯМР ^1H получаемого модифицированного бутадиен-стирольного сополимера представлен на фиг. 2.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 6,6-7,1 (стирол); 5,6 (1,4-бутадиен); 5,1 (1,2-бутадиен); 3,8-4,2 (бромированные бутадиены); 3,6 (гидроксильные группы); 3,5 (третичные бромиды); 2,8-3,0 (эпоксидные группы).

Пример 2. Получение гидрокси-бромированного сополимера согласно RU2530021.

Раствор исходного бутадиен-стирольного сополимера (20 г в 200 г дихлорметана) при перемешивании охлаждали до температуры $0-5^\circ\text{C}$. К охлажденному раствору сополимера дозировали раствор 0,083 г 77%-ной м-хлорнадбензойной кислоты в дихлорметане (1 моль кислоты на 1 моль эпоксируемых диеновых звеньев). Температуру охлаждающей бани поддерживали на уровне $0-5^\circ\text{C}$. После добавления всего объема кислоты реакционную массу перемешивали при заданной температуре еще 30 мин, потом в течение 1 ч при температуре 25°C и в течение 1 ч при 50°C . После окончания эпоксирования остатки м-хлорнадбензойной кислоты нейтрализовали раствором гидроксида натрия, и реакционную массу промыли трехкратным объемным избытком воды с последующим разделением водного и органического слоя.

Далее в колбу из темного стекла добавили 60 г бутанола и 5 г воды и дозировали раствор брома в дихлорметане (39,4 г брома на 50 мл дихлорметана) в течение 10-20 мин. После добавления всего раствора брома в дихлорметане перемешивание продолжали в течение 30 мин, затем добавляли 10%-ный

раствор тиосульфата натрия и проводили нейтрализацию брома в течение 60 мин. После этого, неорганический слой сливали, а органический промывали трехкратным объемным избытком дистиллированной воды. Затем получаемый модифицированный бутадиен-стирольный сополимер, содержащий гидроксильные группы и атомы брома, осаждали в пятикратном избытке спирта, отделяли его и осушали путем отгонки растворителя при 91°C и 10 кПа, с последующей дополнительной осушкой в вакуумном сушильном шкафу при 70°C и 0,5 кПа.

Характеристики продукта, полученного по примеру 2, указаны в табл. 1.

Пример 3. Получение эпокси-бромированного сополимера согласно RU2530021.

Раствор исходного бутадиен-стирольного сополимера (10 г в 100 г дихлорметана) при перемешивании охлаждали до 0-5°C. К охлажденному раствору сополимера дозировали раствор 1,32 г 77%-ной м-хлорнадбензойной кислоты в дихлорметане (1 моль перекиси на 1 моль эпоксилируемых диеновых звеньев). Температуру охлаждающей бани поддерживали на уровне 0-5°C. После добавления всего объема кислоты реакционную массу перемешивали при заданной температуре еще 30 мин, потом в течение 1 ч при 25°C и в течение 1 ч при 50°C. После окончания эпоксирования остатки м-хлорнадбензойной кислоты нейтрализовали раствором гидроксида натрия, и реакционную массу промывали трехкратным объемным избытком воды с последующим разделением водного и органического слоев. Далее осуществляли отгонку из эпоксирированного бутадиен-стирольного (со)полимера воды и растворителя при 91°C и 9 кПа с последующей его осушкой в вакуумном сушильном шкафу при 91°C и 1 кПа.

Далее в колбу из темного стекла добавляли раствор тетрабутиламмония в дихлорметане (36,13 г тетрабутиламмония на 20 мл дихлорметана) и дозировали раствор брома в дихлорметане (17,9 г брома на 20 мл дихлорметана) в течение 10-20 мин. После добавления всего раствора брома в дихлорметане перемешивание продолжали в течение 30 мин, затем добавляем 10%-ный раствор тиосульфата натрия и проводили нейтрализацию брома в течение 60 мин. После этого неорганический слой сливали, а органический промывали трехкратным объемным избытком дистиллированной воды. Затем получаемый модифицированный бутадиен-стирольный сополимер, содержащий эпоксидные группы и атомы брома, осаждали в пятикратном избытке спирта, отделяли его и осушали путем отгонки растворителя при 91°C и 10 кПа, с последующей дополнительной осушкой в вакуумном сушильном шкафу при 70°C и 0,5 кПа.

Характеристики продукта, полученного по примеру 3, указаны в табл. 1.

Пример 4. Получение модифицированного диенсодержащего сополимера с уменьшением количества воды в модифицирующей системе.

Проводили согласно примеру 1, за исключением того, что в колбу добавляем 5,1 г воды.

Характеристики продукта, полученного по примеру 4, указаны в табл. 1.

Пример 5. Получение модифицированного диенсодержащего сополимера без воды в модифицирующей системе (сравнительный).

Проводили согласно примеру 1, за исключением того, что в колбу не добавляли воду.

Характеристики продукта, полученного по примеру 5, указаны в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики модифицированных диенсодержащих (со)полимеров

№№ примера	Соотношение бром : неароматические двойные связи бутадиеновых звеньев	Соотношение м-хлорнадбензойная кислота : неароматические двойные связи бутадиеновых звеньев	Соотношение вода : неароматические двойные связи бутадиеновых звеньев	Средневесовая молекулярная масса, г/моль	Температура 5% потепления, °C	Содержание стирола, мас.%	Содержание 1,2-бутадиеновых звеньев, мас.%	Содержание 1,4-бутадиеновых звеньев, мас.%	Соде ржан иебр ома, мас. %	Соде ржан иеО Н-груп п, мас. %	Содержание эпокси- групп, мас.%
Пример 1	1:1	отсутствует	3,4:1	109 500	220	20,69	-	-	77,23	1,56	0,53
Пример 2	0,9985:1	0,0015:1	отсутствует	92 500	200	20,2	-	-	79,8	0,15	-
Пример 3	0,95:1	0,05:1	отсутствует	238 000	215	20,53	0,53	1,33	73,6	-	4,01
Пример 4	1:1	отсутствует	2,3:1	110 000	222	21,67	-	-	76,00	1,13	1,19
Пример 5	1:1	отсутствует	отсутствует	310 000	190	20,79	-	-	79,21	-	-

Пример 6. Получение вспенивающегося полистирола.

В колбе смешали 87 частей воды, 0,43 частей стабилизатора полимеризации (смесь пиррофосфата натрия и сульфата магния) при температуре 25°C. К этой смеси при перемешивании добавляли смесь из

100 частей стирола, 0,46 частей смеси инициаторов полимеризации (бензоилпероксида и трет-бутилпербензоата), 0,62 части замедлителя горения (антипирена), полученного в соответствии с примерами 1-5, и 0,21 части инициатора замедлителя горения (антипирена) (дикумилпероксид). Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре до 85°C, затем нагревали до 115°C в течение 4,5 ч. Через 70 мин после того, как температура в колбе достигала 80°C, в реакционную смесь добавляли 10%-ный водный раствор поливинилпирролидона. После дополнительных 100-120 мин к реакционной массе добавляли раствор 0,10 частей агента переноса цепи в 4,7 частях вспенивающего реагента (н-гептан) - стадия вспенивания полистирола. После достижения 115°C в колбе поддерживалась постоянная температура в течение 3 ч, после чего смесь охлаждали до температуры 25°C в течение 3 ч.

Далее осуществляли определение гранулометрического состава полистирола, полученного до стадии вспенивания. Результаты определения гранулометрического состава приведены в табл. 2.

Таблица 2

Гранулометрический состав полистирола, содержащего замедлитель горения (антипирен) в соответствии с ТУ 2214-019-53505711-2010 и класс огнестойкости полистирола в соответствии с п.7 ст. 13 "Технического регламента о требованиях пожарной безопасности"

№ Сита	Пример 6				
	Используемый замедлитель горения (по примеру)				
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
2,00	0,08	0,06	8,55	1,57	1,30
1,60	1,85	1,15	5,61	1,62	2,51
1,00	62,27	40,75	49,39	55,21	21,57
0,70	27,59	47,48	29,2	32,1	47,52
0,40	6,51	9,11	6,3	7,3	25,30
0,2	2,54	1,26	-	1,45	-
дно	0,16	0,19	0,95	0,75	1,80
Сумма целевых фракций (1,60+1,00+0,70)	91,71	89,38	84,2	92,6	71,6
Класс огнестойкости по ТУ 2214-019-53505711-2010	B2	-	-	B2	-

Из данных, приведенных в табл. 1 видно, что совместное использование воды, брома и бутанола (пример 1 и пример 4) позволяет получить модифицированный бутадиен-стирольный сополимер, одновременно содержащий эпоксидные группы, гидроксильные группы и атомы брома, с требуемыми параметрами: термостойкостью при температуре более 200°C и содержанием брома более 65 мас.%, а также хорошей совместимостью с полистиролом. При введении сополимеров по примерам 1 и 4 в полистирол образуется стабильная суспензия, и получаются гранулы полистирола требуемых размеров, полностью удовлетворяющие требованиям ТУ 2214-019-53505711-2010 (табл. 2), выход целевых фракций составляет 89%.

Данные по примеру 2 (табл. 1) показывают, что получаемый модифицированный бутадиен-стирольный сополимер, содержащий гидроксильные группы и атомы брома, характеризуется высоким содержанием брома и хорошей совместимостью с полистиролом (табл. 2), что подтверждается выходом целевых фракций приблизительно 89%, однако при этом данный сополимер не обладает желаемой термостойкостью.

Данные по примеру 3 (табл. 1) показывают, что получаемый модифицированный бутадиен-стирольный сополимер, содержащий только эпоксидные группы и атомы галогена, характеризуется высокой термостойкостью и высоким содержанием брома, однако наблюдается ухудшение его совместимости с полистиролом и его негативное влияние на выход целевых фракций (гранулометрический состав не удовлетворяет требованиям ТУ 2214-019-53505711-2010), что подтверждается выходом целевых фракций 84%. Данные по примеру 5 (табл. 1) показывают, что проведение процесса в отсутствие воды в модифицирующей системе приводит к получению модифицированного бутадиен-стирольного сополимера, содержащего только атомы брома, получаемый сополимер характеризуется невысокой термостойкостью, а также оказывает негативное влияние на процесс полимеризации и образование гранул полистирола (табл. 2), что подтверждается выходом целевых фракций только 72% (гранулометрический состав не удовлетворяющий требованиям ТУ 2214-019-53505711-2010).

Данные по гранулометрическому составу полистирола (табл. 2) показывают, что получаемый в соответствии с настоящим изобретением модифицированный бутадиенсодержащий сополимер, содержащий эпоксидные группы, гидроксильные группы и атомы брома, в отличие от гидрокси-бромированного

и эпокси-бромированного сополимеров, не оказывает влияния на процесс полимеризации и образование гранул полистирола, что подтверждается высоким выходом целевых фракций (более 89%). При введении сополимеров по изобретению в полистирол образуется стабильная суспензия, и получаются гранулы требуемых размеров, полностью удовлетворяющих ТУ 2214-019-53505711-2010.

Также из данных, представленных в табл. 2, следует, что полистирол, содержащий предлагаемый в соответствии с настоящим изобретением замедлитель горения (антипирен) (пример 1), обеспечивает огнезащитные свойства вспенивающемуся полистиролу, сравнимые с ГБЦД, что также подтверждается проведенными испытаниями на огнестойкость, которые позволили отнести вспенивающийся полистирол, содержащий предлагаемый в соответствии с настоящим изобретением замедлитель горения (антипирен), к умеренновоспламеняемым материалам с классом воспламеняемости В2 (в соответствии с п.7 ст. 13 "Технического регламента о требованиях пожарной безопасности" (Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ, ред. от 29.07.2017)).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер, содержащий в своей структуре атомы галогена, по меньшей мере одну эпоксидную группу и по меньшей мере одну гидроксильную группу, имеющий температуру 5%-ной потери массы, определенную в соответствии с ISO11358 и составляющую по меньшей мере 180°C, средневесовую молекулярную массу, определенную в соответствии с ISO16014-3 и составляющую по меньшей мере 1500 г/моль, и содержание галогена по меньшей мере 35 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

2. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.1, который имеет температуру 5%-ной потери массы, составляющую по меньшей мере 200°C, предпочтительно по меньшей мере 220°C.

3. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.1, который имеет средневесовую молекулярную массу от 2000 до 280000 г/моль, предпочтительно от 10000 до 150000 г/моль, более предпочтительно от 60000 до 100000 г/моль.

4. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.1, в котором содержание атомов галогена составляет по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 75 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

5. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.1, в котором содержание эпоксидных групп составляет от 0,01 до 5 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

6. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.5, в котором содержание эпоксидных групп предпочтительно составляет от 0,05 до 3 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

7. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.5, в котором содержание эпоксидных групп более предпочтительно составляет от 1 до 2 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

8. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.1, в котором содержание гидроксильных групп составляет от 0,05 до 5 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

9. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.8, в котором содержание гидроксильных групп предпочтительно составляет от 0,1 до 3 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

10. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.8, в котором содержание гидроксильных групп более предпочтительно составляет от 0,15 до 1 мас.% в расчете на массу всего (со)полимера.

11. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по любому из пп.1-10, где (со)полимер представляет собой модифицированный бутадиеновый полимер, бутадиен-стирольный или бутадиен-стирол-изопреновый сополимер.

12. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер по п.11, где (со)полимер представляет собой модифицированный бутадиен-стирольный сополимер.

13. Способ получения модифицированного диенсодержащего сополимера по любому из пп.1-12, который включает следующие стадии:

а) стадию растворения, включающую растворение исходного диенсодержащего (со)полимера в углеводородном растворителе;

б) стадию модификации путем добавления компонентов модифицирующей системы в присутствии алифатического спирта к раствору исходного диенсодержащего (со)полимера в углеводородном растворителе, полученного на стадии а);

в) стадию нейтрализации и разделения, включающую добавление водного раствора нейтрализующего агента к полученной на стадии б) реакционной массе с последующим разделением водного и органического слоя;

г) стадию осаждения модифицированного диенсодержащего (со)полимера путем добавления избытка спирта-осадителя;

е) стадию выделения путем фильтрации и последующей осушки осажденного модифицированного диенсодержащего (со)полимера,

отличающийся тем, что на стадии б) модификации в качестве модифицирующей системы используют смесь галогена и воды в соотношении галоген:вода от 1:0,01 до 1:1 в расчете на общее количество

двойных связей в исходном диенсодержащем (со)полимере.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что соотношение галоген: вода в модифицирующей системе предпочтительно составляет от 1:0,5 до 1:0,7.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что соотношение галоген: вода в модифицирующей системе более предпочтительно составляет от 1:0,25 до 1:0,7.

16. Способ по п.13, отличающийся тем, что в качестве галогена в модифицирующей системе используют хлор, бром или йод.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что в качестве галогена в модифицирующей системе предпочтительно используют бром.

18. Способ по п.13, отличающийся тем, что бром в модифицирующей системе используют в виде брома как такового или в виде раствора с содержанием брома не более 70 мас.%, предпочтительно не более 60 мас.%, более предпочтительно не более 50 мас.%.

19. Способ по п.13, отличающийся тем, что вода в модифицирующей системе представляет собой дистиллированную, деионизированную, деминерализованную, осмотическую или бидистиллированную воду.

20. Способ по п.13, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер представляет собой полимеры и сополимеры сопряженного диена.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что сопряженный диен представляет собой сопряженный диен, выбранный из группы: 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен), 2-этил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(C₁-C₅алкил)-1,3-бутадиены, предпочтительно 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, фенил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-метил-пентадиен, 4-метил-пентадиен, или их смеси.

22. Способ по п.21, отличающийся тем, что сопряженный диен предпочтительно представляет собой 1,3-бутадиен или изопрен.

23. Способ по п.20, отличающийся тем, что в качестве сомономера в исходном диенсодержащем (со)полимере используют винилароматические соединения, выбранные из группы: стирол, α -метилстирол, орто-, мета- и пара-метилстирол, 3-винилтолуол, этилвинилбензол, 4-циклогексилстирол, пара-трет-бутилстирол, метоксистиролы, винилмезитилен, дивинилбензол, 1-винилнафталин, 2,4,6-триметилстирол, или их смеси.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что в качестве сомономера в исходном диенсодержащем (со)полимере предпочтительно используют стирол или α -метилстирол.

25. Способ по п.13, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер представляет собой бутадиеновый, бутадиен-стирольный или бутадиен-стирол-изопреновый сополимер.

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер предпочтительно представляет собой бутадиен-стирольный сополимер.

27. Способ по п.13, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 700 г/моль, предпочтительно от 1000 до 400000 г/моль, более предпочтительно от 2000 до 300000 г/моль, более предпочтительно от 5000 до 200000 г/моль, более предпочтительно от 20000 до 120000 г/моль, наиболее предпочтительно от 20000 до 50000 г/моль.

28. Способ по п.13, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер имеет коэффициент полидисперсности от 0,8 до 3, более предпочтительно от 1 до 1,8, наиболее предпочтительно от 1,1 до 1,5.

29. Способ по п.13, отличающийся тем, что содержание 1,2-звеньев в исходном диенсодержащем (со)полимере составляет от по меньшей мере 10 до 100 мас.%, предпочтительно от по меньшей мере 50 до 99 мас.%, более предпочтительно от 60 до 80 мас.% на полибутадиеновую часть (со)полимера.

30. Способ по п.13, отличающийся тем, что в качестве растворителя на стадии растворения используют углеводородные растворители, представляющие собой простые эфиры, предпочтительно тетрагидрофуран, галогенированные насыщенные алифатические углеводороды, предпочтительно тетрахлорид углерода, хлороформ, дибромметан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, циклоалифатические углеводороды, предпочтительно циклогексан, ароматические углеводороды, предпочтительно толуол, галогенированные ароматические углеводороды, предпочтительно бромбензол, хлорбензол и дихлорбензол.

31. Способ по п.30, отличающийся тем, что в качестве растворителя на стадии растворения предпочтительно используют тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, циклогексан или толуол.

32. Способ по п.31, отличающийся тем, что в качестве растворителя на стадии растворения более предпочтительно используют тетрагидрофуран, хлороформ или дихлорметан.

33. Способ по п.13, отличающийся тем, что растворение на стадии а) осуществляют при температуре от 10 до 50°C, предпочтительно от 15 до 40°C, более предпочтительно от 20 до 30°C.

34. Способ по п.13, отличающийся тем, что массовое соотношение углеводородного растворителя к исходному диенсодержащему (со)полимеру на стадии растворения составляет от 5:1 до 30:1, предпочтительно от 8:1 до 20:1, более предпочтительно от 10:1 до 15:1.

35. Способ по п.13, отличающийся тем, что время процесса растворения составляет не более 60 мин, не более 50 мин, не более 40 мин, не более 30 мин, не более 25 мин, не более 20 мин, не более 15 мин, не более 13 мин, не более 11 мин, не более 9 мин, не более 7 мин или не более 5 мин.

36. Способ по п.13 или пп.30-35, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер предварительно измельчают.

37. Способ по п.13, отличающийся тем, что в качестве алифатического спирта на стадии модификации используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол или гексанол.

38. Способ по п.37, отличающийся тем, что в качестве алифатического спирта на стадии модификации предпочтительно используют пропанол, бутанол, изобутанол или пентанол.

39. Способ по п.38, отличающийся тем, что в качестве алифатического спирта на стадии модификации более предпочтительно используют бутанол, изобутанол или пентанол.

40. Способ по п.13, отличающийся тем, что соотношение исходный диенсодержащий (со)полимер:модифицирующая система:алифатический спирт составляет от 1:1,5:3 до 1:5:3, более предпочтительно 1:2:3 до 1:4:3, наиболее предпочтительно от 1:2,5:3 до 1:3:3.

41. Способ по п.13, отличающийся тем, что модификацию осуществляют при температуре от 0 до 50°C, предпочтительно от 20 до 45°C, более предпочтительно от 30 до 40°C.

42. Способ по п.13, отличающийся тем, что на стадии модификации скорость перемешивания реакционной массы после добавления модифицирующей системы составляет от 50 до 600 об/мин, предпочтительно от 100 до 500 об/мин, более предпочтительно от 200 до 300 об/мин.

43. Способ по п.13, отличающийся тем, что время проведения стадии модификации составляет по меньшей мере 15 мин, по меньшей мере 20 мин, по меньшей мере 25 мин, по меньшей мере 30 мин, по меньшей мере 45 мин, по меньшей мере 60 мин или по меньшей мере 120 мин.

44. Способ по п.13, отличающийся тем, что на стадии нейтрализации в качестве нейтрализующего агента используют водные растворы гидроксида натрия, тиосульфата натрия, бисульфита натрия или карбоната натрия.

45. Способ по п.13, отличающийся тем, что мольное соотношение количества нейтрализующего агента к количеству добавленного галогена обычно составляет от 1:1 до 3:1, предпочтительно от 1:1 до 2:1, более предпочтительно 1:1.

46. Способ по п.13, отличающийся тем, что процесс нейтрализации осуществляют при температуре от 15 до 50°C, предпочтительно от 20 до 40°C, более предпочтительно от 25 до 30°C.

47. Способ по п.13, отличающийся тем, что на стадии осаждения в качестве спирта-осадителя используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол или изобутанол.

48. Способ по п.13, отличающийся тем, что массовое соотношение спирт-осадитель:модифицированный (со)полимер составляет от 15:1 до 1:1, предпочтительно от 10:1 до 3:1, более предпочтительно от 5:1 до 4:1.

49. Способ по п.13, отличающийся тем, что фильтрацию модифицированного диенсодержащего (со)полимера осуществляют в фильтрах, снабженных пористыми фильтровальными перегородками, нутч-фильтрах.

50. Способ по п.13, отличающийся тем, что фильтрацию модифицированного диенсодержащего (со)полимера осуществляют при температуре от 20 до 40°C.

51. Способ по п.13, отличающийся тем, что осушку модифицированного диенсодержащего (со)полимера осуществляют при температуре от 50 до 105°C.

52. Способ по п.13, отличающийся тем, что осушку модифицированного диенсодержащего (со)полимера осуществляют при давлении от 1 до 20 кПа.

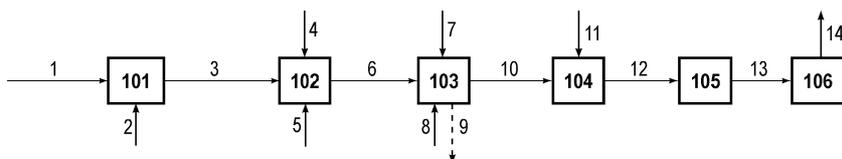
53. Применение модифицированного диенсодержащего (со)полимера по любому из пп.1-12 в качестве замедлителя горения.

54. Применение по п.53, отличающееся тем, что модифицированный диенсодержащий (со)полимер используют в качестве замедлителя горения во вспенивающемся полистироле.

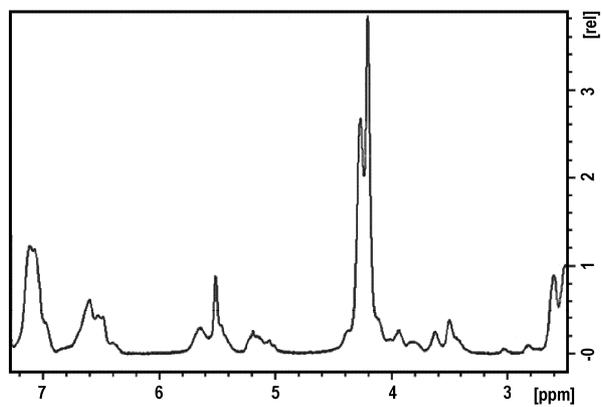
55. Вспенивающийся полистирол, содержащий модифицированный диенсодержащий (со)полимер по любому из пп.1-12 в качестве замедлителя горения.

56. Вспенивающийся полистирол по п.55, в котором содержание модифицированного диенсодержащего (со)полимера составляет не менее 0,5 мас.ч., предпочтительно не менее 0,7 мас.ч., более предпочтительно не менее 1 мас.ч.

57. Полимерная композиция на основе вспенивающегося полистирола, включающая модифицированный диенсодержащий (со)полимер по любому из пп.1-12 в качестве замедлителя горения и добавки, обеспечивающие комплекс технологических, физико-механических и эксплуатационных характеристик.



Фиг. 1



Фиг. 2

