

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043961**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.10

(21) Номер заявки
202191702

(22) Дата подачи заявки
2018.12.27

(51) Int. Cl. **C08C 19/06** (2006.01)
C08C 19/14 (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)

(54) **МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИЕНСОДЕРЖАЩИЙ (СО)ПОЛИМЕР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ АНТИПИРЕНА**

(43) **2021.09.09**

(86) **РСТ/RU2018/000887**

(87) **WO 2020/139112 2020.07.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**

(72) Изобретатель:

**Бабин Иван Анатольевич, Густякова
Светлана Игоревна, Поповцев Егор
Евгеньевич, Ленёв Денис Алексеевич
(RU)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2010331497
WO-A2-2010080285
EP-A1-3301135**

(57) Изобретение относится к области модифицированных диенсодержащих (со)полимеров, в частности модифицированного бутадиен-стирольного (со)полимера, которые могут быть использованы 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%-ой потери массы по меньшей мере 180°C, имеет молекулярную массу по меньшей мере 1500 и содержание галогена по меньшей мере 35 мас.%, содержание третичных и/или аллильных галогенидов в диапазоне от 0 до менее 1,5 мас.%, а также не оказывает влияние на процесс полимеризации и образования гранул полистирола, и позволяет получить гранулы полистирола с индексом желтизны от 2 до 6 ед., сравнимым с индексом желтизны гранул полистирола, содержащих ГБЦД (от 0 до 3 ед.).

B1**043961****043961****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, в изделиях на основе вспенивающегося полистирола для придания им огнезащитных свойств [Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, UNEP/POPS/POPRC.6/10, 15.10.2010]. 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 [Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, UNEP/POPS/POPRC.6/10, 15.10.2010, п.4]. 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 [Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, UNEP/POPS/POPRC.6/10, 15.10.2010, п.74], 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 HBr. Следовательно, важно, чтобы замедлитель горения (антипирен) был термически стабилен при температурах переработки полимерных материалов, а также отвечал требованиям нетоксичности и экологичности.

Из уровня техники, представленного документами WO 2008021418 (D1), WO 2008021417 (D2), WO 2016123263 (D3), RU 2414479 (D4), RU 2530021 (D5), известны альтернативные, более экологичные, по сравнению с ГБЦД, замедлители горения (антипирены), которые получают на основе диенсодержащих (со)полимеров, в частности, бутадиен-стирольных сополимеров.

Так, в частности, в заявке WO 2008021418 (D1) предложен способ получения бромированного бутадиен-стирольного сополимера, который имеет температуру потери 5 мас.% по меньшей мере 200°C. Известный способ получения бромированного бутадиен-стирольного сополимера включает (а) контактирование раствора исходного сополимера в растворителе с элементарным бромом в количестве от 0,5 до 1,5 эквивалента на эквивалент алифатических углерод-углеродных двойных связей в исходном сополимере, причем указанный контакт осуществляют в присутствии по меньшей мере 0,5 моль алифатического спирта на моль брома, и (б) поддержание реакционного раствора в условиях реакции в течение периода времени, достаточного для бромирования более 50% алифатических двойных связей, содержащихся в исходном сополимере.

Известный из D1 способ характеризуется использованием в качестве бромлирующего агента элементарного брома, что приводит к образованию третичных бромидов в молекуле замедлителя горения (антипирена), что, в свою очередь, приводит к снижению термостабильности получаемых (со)полимерных замедлителей горения (антипиренов).

В RU 2414479 (D4) показано, что при использовании в качестве бромлирующего агента элементарного брома для получения бромированного бутадиен-стирольного сополимера, пониженная термостабильность замедлителя горения (антипирена) обусловлена образованием третичных бромидов по свободно-радикальным механизмам. В растворе такой бромированный сополимер высвобождает бром, бромоводород (HBr), или оба указанных вещества. Помимо этого, свободно-радикальное бромирование в дополнение к бромированию ненасыщенных углерод-углеродных двойных связей может приводить к бромированию бензильных групп в винилароматических фрагментах, что также оказывает влияние на термостабильность получаемого замедлителя горения (антипирена).

Из уровня техники, представленного документами WO 2008021417 (D2), WO 2016123263 (D3), RU 2414479 (D4), RU 2530021 (D5), известно также получение термостойких бромированных бутадиеновых сополимеров путем проведения реакции селективного бромирования с целью обеспечения отсутствия в молекуле замедлителя горения (антипирена) третичных бромидов, где в качестве бромлирующего агента предпочтительно используют трибромиды, такие как трибромид тетраалкиламмония или трибромид пиридиния, которые сводят к минимуму, или исключают, образование фрагментов, содержащих третичный бром, таких как третичные бромиды. Согласно указанным источникам, бромирование предпочтительно протекает по ионному, в частности катионному, а не по свободно-радикальному механизму. Ионное бромирование предпочтительно в сопоставлении со свободно-радикальным бромированием, поскольку последнее приводит к образованию продуктов, содержащих третичный бром, которые, в свою очередь, представляют собой основной фактор, вносящий вклад в неудовлетворительную термостойкость полу-

чаемого замедлителя горения (антипирена).

В частности, в патенте RU 2414479 (Д4) описан термостабильный бромированный бутадиен-стирольный сополимер, который может быть использован в качестве замедлителя горения (антипирена) во вспененных и невспененных полимерных материалах. Известный бромированный бутадиен-стирольный сополимер характеризуется температурой потери 5 мас.%, равной, по меньшей мере, 200°C согласно определению по методу термогравиметрического анализа (ТГА).

Кроме того, в патенте RU 2414479 предложена полимерная смесь, содержащая указанный термостабильный бромированный бутадиен-стирольный сополимер, а также предложено формованное изделие, содержащее указанную полимерную смесь.

Недостатком известного из Д4 замедлителя горения (антипирена) является его низкая термическая стабильность, проявляющаяся при высоких температурах переработки вспенивающегося полистирола, а также ограниченная совместимость высоко-бромированных бутадиен-стирольных сополимеров с полистиролом, что может вызвать трудности в получении однородной структуры вспененного полистирола при больших толщинах получаемых из него изделий.

В патентной заявке WO 2016123263 (Д3) раскрыты примеры полимерных замедлителей горения (антипиренов) для вспенивающегося полистирола на основе гидросибромированных бутадиен-стирольных сополимеров.

Описанный в заявке WO 2016123263 замедлитель горения (антипирен) получают бромированием от 50 до 98% повторяющихся звеньев бутадиена исходного бутадиен-стирольного сополимера трибромидом четвертичного аммония, с получением частично бромированного сополимера, и последующим взаимодействием частично бромированного сополимера с N-галоимидом, например, N-хлорсукцинимидом или N-бромсукцинимидом, в присутствии воды и смешивающегося с водой растворителя с целью галогидратации части повторяющихся звеньев бутадиена с получением гидросибромированного бутадиен-стирольного сополимера. Получаемый в результате гидросибромированный бутадиен-стирольный сополимер содержит от 2 до 50 мас.% звеньев бутадиена, которые являются гидросибромированными, и от 50 до 98 мас.% звеньев бутадиена, которые являются бромированными, и имеет температуру потери 5 мас.% по меньшей мере 250°C.

Недостатком известного из WO 2016123263 (Д3) 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 HBr.

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

Кроме того, из патента RU 2530021 (Д5), выбранного авторами в качестве ближайшего аналога-прототипа настоящего изобретения, известно использование бромированного и эпоксибромированного бутадиен-стирольного сополимера в качестве замедлителя горения для вспенивающегося полистирола.

Согласно Д5, замедлитель горения (антипирен) получают способом, включающим стадию эпоксидирования и стадию бромирования, с получением бромированного и эпоксидированного бутадиен-стирольного сополимера. Получаемый в соответствии с известным изобретением замедлитель горения (антипирен) характеризуется молекулярной массой по меньшей мере 1500 г/моль, содержанием брома по меньшей мере 35 мас.% и температурой 5%-ой потери массы по меньшей мере 180°C.

Однако, хотя такой замедлитель горения (антипирен) и содержит эпоксидные группы, способные поглощать HBr, выделяющийся при высоких температурах переработки полимерных композиций на основе вспенивающегося полистирола, наблюдается низкая совместимость такого замедлителя горения (антипирена) с полистиролом.

Несмотря на то, что из уровня техники известен эффективный способ получения бромированных замедлителей горения (антипиренов) с использованием, в частности, трибромидов четвертичного аммония, который позволяет избежать образования третичных бромидов в молекуле замедлителя горения (антипирена) (см. Д5), авторами настоящего изобретения было неожиданно установлено, что описанный в известном уровне техники способ приводит к образованию атомов брома в аллильном положении к двойным связям диеновых фрагментов (аллильных бромидов), а такие аллильные и третичные бромиды, как известно, также оказывают негативное влияние на термостойкость получаемых замедлителей горения (антипиренов), что подтверждается примерами, иллюстрирующими настоящее изобретение.

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, перспективным направлением является разработка замедлителя горения (антипирена) на основе диенсодержащего (со)полимера, который будет термостойким, в том числе за счет пониженного содержания, предпочтительно полного отсутствия третичных и/или аллильных галогенидов, будет отвечать требованиям экологичности, а также не будет оказывать негативного влияния на процесс

полимеризации и образования гранул полистирола, и при этом будет обеспечивать отличные огнезащитные свойства полистиролу, в том числе и вспениваемому полистиролу.

Сущность изобретения

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

Техническим результатом настоящего изобретения является получение модифицированного диенсодержащего (со)полимера, характеризующегося высокой термостойкостью, а именно температурой 5%-ой потери массы по меньшей мере 180°C, молекулярной массой по меньшей мере 1500 г/моль и содержанием галогена по меньшей мере 35 мас.%, содержанием третичных и/или аллильных галогенидов в диапазоне от 0 до менее 1,5 мас.%, и не оказывающего негативного влияния на процесс полимеризации и образования гранул полистирола, а также позволяющего получить гранулы полистирола с индексом желтизны от 2 до 6 ед., сравнимым с индексом желтизны гранул полистирола, содержащих ГБЦД (от 0 до 3 ед.), как определено ниже.

Указанный технический результат достигается за счет модифицированного диенсодержащего (со)полимера, включающего эпоксидные группы, гидроксильные группы, а также атомы галогена, и, по существу, не содержащего третичных и/или аллильных галогенидов, который может быть получен путем взаимодействия исходного диенсодержащего (со)полимера с галогенирующим агентом в присутствии воды в допустимом количестве от 0 до менее 0,5 мас.%, с последующим взаимодействием с модифицирующей системой, включающей галоген и воду, в присутствии алифатического спирта.

Авторами настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что модифицированный диенсодержащий (со)полимер, включающий эпоксидные группы, гидроксильные группы, а также атомы галогена, с содержанием третичных и/или аллильных галогенидов в диапазоне от 0 до менее 1,5 мас.%, более предпочтительно от 0 до менее 1,0 мас.%, еще более предпочтительно от 0 до менее 0,5 мас.%, является термостойким, не оказывает негативного влияния на процесс полимеризации и образования гранул полистирола, и позволяет получать гранулы полистирола с индексом желтизны от 2 до 6 ед., предпочтительно менее 6 ед., более предпочтительно менее 5 ед., наиболее предпочтительно менее 3 ед., сравнимым с индексом желтизны гранул полистирола, содержащих ГБЦД (от 0 до 3 ед.).

Кроме того, авторами настоящего изобретения было обнаружено, что указанный модифицированный диенсодержащий (со)полимер может быть получен способом, включающим стадию галогенирования с использованием галогенирующего агента при, по существу, отсутствии воды в реакционной системе, в частности, допустимое содержание воды в системе составляет от 0 до менее 0,5 мас.%, с последующим проведением стадии модификации с использованием в качестве модифицирующей системы смеси галогена и воды в присутствии алифатического спирта. Предположительно, присутствие значительного количества воды в системе на стадии галогенирования приводит к образованию аллильных галогенидов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению термостойкости получаемого модифицированного диенсодержащего (со)полимера.

Кроме того, заявляемый способ 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.

Полученный в соответствии с настоящим изобретением модифицированный диенсодержащий (со)полимер, содержащий эпоксидные и гидроксильные группы, а также атомы галогена, и характеризующийся содержанием третичных и/или аллильных галогенидов в диапазоне от 0 до менее 1,5 мас.%, может быть использован в качестве замедлителя горения (антипирена) в различных полимерных композициях, например, на основе полистирола, в том числе - вспенивающегося полистирола.

Описание фигур

Для иллюстрации изобретений, раскрывающих суть настоящего изобретения, представлены фиг. 1-4.

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) модифицированного диенсодержащего (со)полимера, содержащего эпоксидные группы, гидроксильные группы и атомы галогена, и не содержащего третичные и аллильные бромиды, полученного в соответствии с настоящим изобретением.

На фиг. 3 приведен спектр ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода (^1H ЯМР-спектр) бутадие-стирольного сополимера, содержащего эпоксидные группы, гидроксильные группы и атомы галогена, а также содержащего аллильный бромид.

На фиг. 4 приведен спектр ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода (^1H ЯМР-спектр) полученного бутадие-стирольного сополимера, содержащего эпоксидные группы, гидроксильные группы и атомы галогена, а также содержащего третичный бромид.

Описание изобретения

Настоящее изобретение относится к модифицированному диенсодержащему (со)полимеру, пред-

ставляющему собой термостойкий модифицированный диенсодержащий (со)полимер, который характеризуется среднемассовой молекулярной массой по меньшей мере 1500, предпочтительно от 2000 до 280000, более предпочтительно от 10000 до 150000, наиболее предпочтительно от 60000 до 100000 г/моль, а также множеством несопряженных углерод-углеродных двойных связей, причем 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, предпочтительно по меньшей мере 60, более предпочтительно по меньшей мере 75 мас.% галогена, по меньшей мере одну эпоксилированную несопряженную углерод-углеродную двойную связь, и по меньшей мере одну гидроксигалогенированную несопряженную углерод-углеродную двойную связь.

При этом отличительной особенностью получаемого в соответствии с настоящим изобретением модифицированного диенсодержащего (со)полимера является низкое содержание третичных и/или аллильных галогенидов в диапазоне от 0 до менее 1,5, более предпочтительно от 0 до менее 1,0, более предпочтительно от 0 до менее 0,5 мас.%, еще более предпочтительно полное отсутствие третичных и/или аллильных галогенидов в молекуле получаемого модифицированного диенсодержащего (со)полимера, то есть наиболее предпочтительное содержание третичных и/или аллильных галогенидов составляет 0 мас.%.

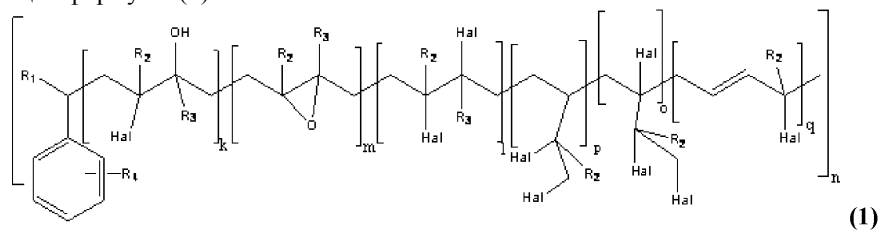
Под термином «термостойкость» в настоящем изобретении понимают температуру потери 5 мас.% модифицированного диенсодержащего (со)полимера, определенную методом термогравиметрического анализа (ТГА), описанного ниже.

Полученный согласно изобретению 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, предпочтительно от 0,05 до 3, более предпочтительно от 1 до 2 мас.%.

Полученный 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, предпочтительно от 0,1 до 3, более предпочтительно от 0,15 до 1 мас.%.

В соответствии с настоящим изобретением, температура 5%-ой потери массы модифицированного диенсодержащего (со)полимера составляет по меньшей мере 180°C, предпочтительно, по меньшей мере 220°C, более предпочтительно по меньшей мере 240°C.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, модифицированный диенсодержащий (со)полимер представляет собой, но не ограничивается им, модифицированный диенсодержащий (со)полимер общей формулы (1):



где R₁-R₄ являются одинаковыми или различными, и могут представлять собой водород или углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 6, в частности алкильную группу, Hal представляет собой галоген; n - количество полимерных звеньев цепи, которое составляет 1<n<400, предпочтительно 100<n<350, более предпочтительно 140<n<250; k, m, l, p, o, q могут быть одинаковыми или различными и составлять 1<k<37, 0<m<19, 2<(l+p)<3660, 0<o<8, 0<q<8, предпочтительно 6<k<12, 3<m<6, 610<(l+p)<1220, 0<o<5, 0<q<5, более предпочтительно 7<k<10, 4<m<5, 730<(l+p)<980, o=0, q=0.

В соответствии с настоящим изобретением, модифицированный диенсодержащий (со)полимер, в котором содержание третичных и/или аллильных галогенидов находится в диапазоне от 0 до менее 1,5, более предпочтительно от 0 до менее 1,0, наиболее предпочтительно от 0 до менее 0,5 мас.%, получают путем проведения стадии галогенирования с использованием галогенирующего агента при, по существу, отсутствии воды в системе. В рамках настоящего изобретения под «отсутствием воды по существу» следует понимать, что допустимое содержание воды в системе составляет от 0 до менее 0,5, более предпочтительно от 0 до менее 0,3, еще более предпочтительно от 0 до менее 0,1 мас.%, с последующим проведением стадии модификации с использованием в качестве модифицирующей системы смеси галогена и воды в присутствии алифатического спирта.

Указанный атом галогена в структуре модифицированного диенсодержащего (со)полимера по настоящему изобретению выбран из группы, состоящей из хлора, брома или йода. Наиболее предпочтительно, модифицированный диенсодержащий (со)полимер содержит атомы брома в качестве галогена.

В другом аспекте, настоящее изобретение относится к способу получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера, включающему следующие стадии:

стадию растворения, включающую (необязательно) предварительное измельчение исходного диен-

содержащего (со)полимера, с последующим растворением в органическом растворителе;

стадию частичного галогенирования с использованием галогенирующего агента и, необязательно, алифатического спирта до степени галогенирования по меньшей мере 60, предпочтительно более по меньшей мере 90, наиболее предпочтительно по меньшей мере 95%;

стадию промывки и разделения, включающую добавление воды к полученной на стадии b) реакционной массе, и разделение водного и органического слоев;

стадию модификации, включающую добавление компонентов модифицирующей системы и, необязательно, алифатического спирта к полученному на стадии c) органическому слою, содержащему частично галогенированный диенсодержащий (со)полимер;

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

стадию выделения, включающую осаждение или дегазацию модифицированного диенсодержащего (со)полимера;

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

при этом на стадии b) частичного галогенирования допустимое содержание воды в системе составляет от 0 до менее 0,5, более предпочтительно от 0 до менее 0,3, еще более предпочтительно от 0 до менее 0,1 мас.%, а на стадии d) 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 1:0,7, более предпочтительно от 1:0,25 до 1:0,7 в расчете на общее количество двойных связей в исходном (со)полимере.

Стадия a) растворения.

На стадии a) заявляемого способа, необязательно, проводят предварительное измельчение исходного диенсодержащего (со)полимера с последующим его растворением в органическом растворителе при перемешивании.

Исходный диенсодержащий (со)полимер по настоящему изобретению представляет собой полимер или сополимер сопряженного диена.

Предпочтительными сопряженными диенами являются сопряженные диены с числом углеродных атомов от 4 до 12, например, выбранные из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена), 2-этил-1,3-бутадиена, 2,3-ди(C₁-C₅алкил)-1,3-бутадиенов, таких 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. Предпочтительно, используют 1,3-бутадиен или изопрен.

Подходящими сомономерами в исходном диенсодержащем (со)полимере по настоящему изобретению являются винилароматические соединения, выбранные из группы, состоящей из стирола, α-метилстирола, орто-, мета- и пара-метилстирола, 3-винилтолуола, этилвинилбензола, 4-циклогексилстирола, пара-трет-бутилстирола, метоксистиолов, винилмезитилена, дивинилбензола, 1-винилнафталина, 2,4,6-триметилстирола, или их смеси. Предпочтительно используют стирол или α-метилстирол.

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

Предпочтительно, в качестве исходного диенсодержащего (со)полимера используют бутадиеновый, бутадиен-стирольный и бутадиен-стирол-изопреновый (со)полимеры, наиболее предпочтительно бутадиен-стирольный сополимер, который представляет 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 по настоящему изобретению имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере 700, предпочтительно от 1000 до 400000, более предпочтительно от 2000 до 300000, более предпочтительно от 5000 до 200000, более предпочтительно от 20000 до 120000, наиболее предпочтительно от 20000 до 50000 г/моль, и характеризуются коэффициентом полидисперсности от 0,8 до 3, более предпочтительно от 1 до 1,8, наиболее предпочтительно от 1,1 до 1,5, и количеством 1,2-звеньев, равным по меньшей мере от 10 до 100, предпочтительно по меньшей мере от 50 до 99, более предпочтительно от 60 до 80 мас.% на полибутадиеновую часть (со)полимера.

Необязательное измельчение исходного диенсодержащего (со)полимера осуществляют любыми способами, известными из уровня техники, например, с помощью дробилок, таких как ножевые, молот-

ковые, роторные, мельниц, например таких, как струйные, шнековые мельницы, но не ограничивается ими.

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

Подходящими растворителями являются, но не ограничиваются ими, органические растворители, предпочтительно имеющие чистоту 99% и более, и представляющие собой простые эфиры, например, тетрагидрофуран, галогенированные насыщенные алифатические углеводороды, например, тетрагидрид углерода, хлороформ, дибромметан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, циклоалифатические углеводороды, например, циклогексан, ароматические углеводороды, например, толуол, галогенированные ароматические углеводороды, например, бромбензол, хлорбензол и дихлорбензол. Предпочтительными органическими 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 органического 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.

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

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

Стадия b) частичного галогенирования.

На стадии b) частичного галогенирования осуществляют добавление галогенирующего агента и, необязательно, алифатического спирта к полученному на стадии а) раствору исходного диенсодержащего (со)полимера.

Степень галогенирования получаемого на стадии b) частично галогенированного диенсодержащего (со)полимера составляет по меньшей мере 60, предпочтительно по меньшей мере 90, наиболее предпочтительно по меньшей мере 95%.

Стадию b) частичного галогенирования осуществляют по существу в отсутствие воды в системе, где под отсутствием воды по существу следует понимать, что допустимое содержание воды составляет от 0 до менее 0,5, более предпочтительно от 0 до менее 0,3, еще более предпочтительно от 0 до менее 0,1 мас. %.

В качестве галогена в галогенирующем агенте на стадии b) используют хлор, бром или йод.

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

Также подходящими галогенирующими агентами являются, но не ограничиваются ими, бромиды четвертичного аммония, например фенилтриэтиламмоний бромид, бензилтриметиламмоний бромид, тетраметиламмоний бромид, тетраэтиламмоний бромид, тетрапропиламмоний бромид, тетра-н-бутиламмоний бромид, и бромиды четвертичного фосфония, например тетраметилфосфоний бромид, тетраэтилфосфоний бромид, тетрапропиламмоний бромид, тетра-н-бутил-аммоний трибромид, или их смеси.

Предпочтительно в качестве галогенирующего агента используют смесь элементарного брома (Br₂) и бромидов четвертичного аммония или бромиды четвертичного фосфония. При этом использование бромидов четвертичного аммония или бромидов четвертичного фосфония позволяет избежать существенного замещения водорода на бром у третичных и/или аллильных атомов углерода, которое, в свою очередь, оказывает влияние на термостойкость получаемого модифицированного диенсодержащего (со)полимера.

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, наиболее предпочтительно используют бутанол, изобутанол и пентанол.

Мольное соотношение исходный диенсодержащий (со)полимер:галогенирующий агент:алифатический спирт на стадии b) 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. При этом в случае использования в качестве галогенирующего агента смеси элементарного брома и бромидов четвертичного аммония или бромидов четвертичного фосфония, мольное соотношение элементарный бром:атомы брома в бромиде четвертичного аммония или бромиде четвертичного фосфония составляет от 1:1 до 1:4, более предпочтительно от 1:2 до 1:3, наиболее предпочтительно от 1:1 до 1:1,5.

Порядок добавления галогенирующего агента и, в случае использования, алифатического спирта к полученному на стадии а) раствору исходного диенсодержащего (со)полимера может быть любым. Предпочтительно сначала к раствору исходного диенсодержащего (со)полимера добавляют алифатический спирт с последующим добавлением галогенирующего агента. При этом при совместном использовании в качестве галогенирующего агента бромида четвертичного аммония или бромида четвертичного фосфония и элементарного брома, в реакционную массу добавляют сразу весь объем бромида четвертичного аммония или бромида четвертичного фосфония в виде его раствора в органическом растворителе.

Добавление элементарного брома на стадии б) частичного галогенирования предпочтительно осуществляют в виде его раствора в органическом растворителе путем дозирования раствора в реакционную массу со скоростью от 0,80 до 50, предпочтительно от 1 до 10, 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.

Также добавление всего объема раствора элементарного брома (Br_2) к полученному на стадии а) 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.

Галогенирующий агент может быть растворен в органическом растворителе или их смеси, предпочтительно имеющем чистоту 99% и более, и представляющем собой простой эфир, 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 добавляют галогенирующий агент в виде его раствора в том же растворителе, который использовался на стадии а) для растворения исходного диенсодержащего (со)полимера.

Стадию б) частичного галогенирования 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 частичного галогенирования полученного на стадии а) раствора 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 б) частичного галогенирования осуществляют при температуре от 0 до 50, предпочтительно от 20 до 45, более предпочтительно от 30 до 40°C, и атмосферном давлении.

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

Продолжительность стадии б) частичного галогенирования может быть любой, достаточной для достижения необходимой степени галогенирования исходного диенсодержащего (со)полимера, как описано выше. Предпочтительно продолжительность стадии б) частичного галогенирования составляет по меньшей мере 15, по меньшей мере 20, по меньшей мере 25, по меньшей мере 30, по меньшей мере 45, по меньшей мере 60, по меньшей мере 120 мин.

Стадия с) промывки и разделения.

Стадия с) включает промывку полученной на стадии б) реакционной массы, содержащей частично галогенированный диенсодержащий (со)полимер, путем добавления воды с последующим разделением водного слоя и органического слоя, содержащего частично галогенированный диенсодержащий (со)полимер.

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

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, в результате чего происходит разделение реакционной массы на два слоя: органический слой, содержащий частично галогенированный диенсодержащий (со)полимер, и водный слой.

При этом допустимое остаточное содержание галогенирующего агента в органическом слое после промывки водой на стадии с) составляет от 0 до 0,5, предпочтительно от 0 до 0,1, более предпочтительно от 0 до 0,01 мас.%.

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

Разделение органического и водного слоев осуществляют с помощью любого оборудования, известного из уровня техники, например, с использованием делительной воронки, сепаратора, отстойника.

Стадия d) модификации.

На стадии d) модификации осуществляют добавление компонентов модифицирующей системы к полученному на стадии c) органическому слою, содержащему частично галогенированный диенсодержащий (co)полимер.

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 1:0,5 до 1:0,7, наиболее предпочтительно от 1:0,25 до 1:0,7 в расчете на общее количество двойных связей в исходном диенсодержащем (co)полимере.

В качестве галогена используют хлор, бром или йод. Однако авторами настоящего изобретения было обнаружено, что получаемые йодсодержащие модифицированные диенсодержащие (co)полимеры являются нестабильными, а хлорсодержащие модифицированные диенсодержащие (co)полимеры способны выделять хлор в широком интервале температур их переработки.

Таким образом, предпочтительно в качестве галогена используют элементарный бром (Br_2) как таковой, а также в виде раствора в органическом растворителе с содержанием брома не более 70, более предпочтительно не более 60, 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 в составе модифицирующей системы на стадии d) 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 частично галогенированный диенсодержащий (co)полимер:модифицирующая система:алифатический спирт на стадии d) 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 частично галогенированного диенсодержащего (co)полимера может быть любым. Предпочтительно сначала к раствору частично галогенированного диенсодержащего (co)полимера добавляют алифатический спирт с последующим добавлением воды, или наоборот.

Добавление галогена к раствору частично галогенированного диенсодержащего (co)полимера предпочтительно осуществляют путем дозирования раствора в органическом растворителе в реакционную массу. Галоген растворяют в органическом растворителе или смеси органических растворителей, предпочтительно имеющем чистоту 99% и более, и представляющем собой простой эфир, например, тетрагидрофуран, галогенированный насыщенный алифатический углеводород, например, хлороформ, дибромметан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, циклоалифатический углеводород, например, циклогексан, ароматический углеводород, например, толуол, галогенированный ароматический углеводород, например, бромбензол, хлорбензол и дихлорбензол. Предпочтительно галоген дозируют в виде его раствора в том же растворителе, который использовался на стадии a) для растворения исходного диенсодержащего (co)полимера.

В одном из вариантов осуществления изобретения, галоген вводят в реакционную массу в виде раствора в органическом растворителе, как указано выше, после предварительного смешивания такого раствора с водой.

Скорость дозирования раствора галогена или смеси раствора галогена и воды составляет от 0,80 до 50, предпочтительно от 1 до 10, 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 (co)полимера с низким (менее 35 мас. %) содержанием атомов галогена.

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

Стадию d) 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 d) модификации частично галогенированного диенсодержащего (co)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 фотокалитического галогенирования.

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

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

Длительность стадии d) модификации может быть любой, достаточной для достижения необходимой степени модификации частично-галогенированного диенсодержащего (co)полимера, как описано выше. Предпочтительно, длительность стадии d) модификации составляет по меньшей мере 15, по меньшей мере 20, по меньшей мере 25, по меньшей мере 30, по меньшей мере 45, по меньшей мере 60, по меньшей мере 120 мин.

Полученная после стадии d) модификации масса содержит целевой продукт -модифицированный диенсодержащий (co)полимер.

Стадия e) нейтрализации и разделения.

Стадия e) включает нейтрализацию полученной на стадии d) реакционной массы, содержащей модифицированный диенсодержащий (co)полимер, путем добавления раствора нейтрализующего агента с последующей промывкой нейтрализованной реакционной массы водой и разделением водного слоя и органического слоя, содержащего модифицированный диенсодержащий (co)полимер.

В качестве нейтрализующего агента на стадии e) используют известные из уровня техники водные основные растворы, но не ограничиваются ими, например, водные растворы гидроксида натрия, тиосульфата натрия, бисульфита натрия, карбоната натрия. Предпочтительно используют водный раствор гидроксида натрия.

Мольное соотношение количества нейтрализующего агента к количеству добавленного на стадии d) 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, предпочтительно от 20 до 40, 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 (co)полимер, и водный слой.

Разделение органического и водного слоев осуществляют с помощью любого оборудования, известного из уровня техники, например, с использованием делительной воронки, сепаратора, отстойника.

Стадия f) выделения.

В варианте осуществления настоящего изобретения, предусматривающем осаждение получаемого модифицированного диенсодержащего (co)полимера на стадии f) выделения, к органическому слою, содержащему модифицированный диенсодержащий (co)полимер, добавляют спирт-осадитель в массовом соотношении спирт-осадитель:модифицированный (co)полимер находится 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, применяемыми на стадии f), 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.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения, предусматривающем дегазацию получаемого модифицированного диенсодержащего (co)полимера на стадии f) выделения, осуществляют добавление воды к полученному на стадии e) органическому слою с последующей отгонкой смеси вода-растворитель при повышенной температуре и пониженном давлении с целью выделения целевого модифицированного диенсодержащего (co)полимера и удаления из него воды и/или ее паров, растворителя и/или его паров.

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

При этом объемное отношение добавляемая вода:органический слой на стадии f) выделения составляет от 5:1 до 0,1:1, предпочтительно от 3:1 до 1:1, более предпочтительно 2:1.

В соответствии с настоящим изобретением температура воды при добавлении ее в систему на стадии f) составляет не более 30, предпочтительно не более 25, более предпочтительно не более 20°C. При использовании воды, имеющей температуру выше 30°C, происходит закипание и последующее резкое испарение растворителя, что зачастую приводит к нежелательному изменению физико-механических характеристик получаемого модифицированного диенсодержащего (co)полимера.

Дегазацию на стадии f) осуществляют в любом подходящем оборудовании, известном из уровня техники, в частности, в аппаратах, в которых обеспечивается хорошее перемешивание, теплообмен и поддержание пониженного давления. Примерами таких аппаратов являются, но не ограничиваются ими аппараты с мешалкой непрерывного или периодического действия, снабженные рубашкой.

Температура стадии дегазации составляет от 20 до 150, предпочтительно от 50 до 100, наиболее предпочтительно от 80 до 95°C.

Давление на стадии дегазации поддерживают менее 800, предпочтительно менее 300, более предпочтительно менее 100 мбар.

Предпочтительно длительность стадии дегазации на стадии f) составляет по меньшей мере 30, более предпочтительно по меньшей мере 60, наиболее предпочтительно по меньшей мере 120 мин.

После проведения стадии f) осаждения или стадии f) дегазации осуществляют стадию выделения целевого модифицированного диенсодержащего (со)полимера.

Стадия g) фильтрации и осушки.

На стадии g) фильтрации и осушки для очистки модифицированного диенсодержащего (со)полимера от остатков растворителя и спирта-осадителя проводят фильтрацию в любых известных из уровня техники аппаратах, например, в фильтрах, снабженных пористыми фильтровальными перегородками, нутч-фильтрах и аналогичных устройствах.

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

Для удаления из полученного модифицированного диенсодержащего (со)полимера остатков 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), а также с помощью осушающих реагентов, которые удаляют влагу вследствие адсорбции, образования гидратов или химической реакции с водой и растворителями.

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

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения через стадию осаждения получаемого модифицированного диенсодержащего (со)полимера настоящее изобретение более подробно поясняется фиг. 1, на которой представлена блок-схема получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера, где 101 - блок растворения исходного диенсодержащего (со)полимера, 102 - блок частичного галогенирования растворенного исходного диенсодержащего (со)полимера, 103 - блок промывки и разделения, 104 - блок модификации частично галогенированного диенсодержащего (со)полимера, 105 - блок нейтрализации и разделения, 106 - блок выделения, 107 - блок фильтрации, 108 - блок осушки.

Согласно представленному способу измельченный, при необходимости, исходный диенсодержащий (со)полимер (1) направляют в блок растворения 101, где он смешивается с органическим растворителем (2) с получением раствора исходного диенсодержащего (со)полимера (3). Далее указанный раствор (со)полимера (3) поступает в блок частичного галогенирования 102, в который также подают галогенирующий агент (4) и, необязательно, алифатический спирт (5). После этого полученный в блоке 102 частично галогенированный диенсодержащий (со)полимер (6) направляют в блок промывки и разделения 103, в который подают воду (7), после чего осуществляют разделение органического слоя (9), содержащего частично галогенированный диенсодержащий (со)полимер, и водного слоя (8). Далее органический слой (9), содержащий частично галогенированный диенсодержащий (со)полимер, поступает в блок модификации 104, в который также подают модифицирующую систему (10) и алифатический спирт (11). После этого полученный в блоке 104 модифицированный диенсодержащий (со)полимер (12) направляют в блок нейтрализации и разделения 105, в который подают нейтрализующий агент (15) с последующей подачей воды (14) для промывки нейтрализованной реакционной массы, после чего осуществляют разделение органического слоя (16), содержащего модифицированный диенсодержащий (со)полимер, и водного слоя (15). Затем органический слой (16), содержащий модифицированный диенсодержащий (со)полимер, поступает в блок выделения 106 с целью выделения модифицированного диенсодержащего (со)полимера. Далее выделенный модифицированный диенсодержащий (со)полимер последовательно (17, 19) подают в блок фильтрации 107 и в блок осушки 108 с целью получения конечного продукта - модифицированного диенсодержащего (со)полимера (19). Также способ получения модифицированного диенсодержащего (со)полимера может включать блок регенерации органического 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.

Еще одним аспектом настоящего изобретения является применение получаемого в соответствии с настоящим изобретением модифицированного диенсодержащего (со)полимера в качестве замедлителя горения (антипирена) в различных полимерах и полимерных композициях, например, на основе вспенивающегося полистирола, для придания им огнезащитных свойств. При этом замедлители горения являются совместимыми с полимером или полимерной композицией.

В соответствии с настоящим изобретением 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 других технологических добавок, с последующим осуществлением стадии вспенивания

полученного полистирола (см., например, патент US 5086078).

При этом содержание используемого в качестве замедлителя горения (антипирена) модифицированного диенсодержащего (со)полимера не должно быть ниже 0,5, предпочтительно не ниже 0,7, более предпочтительно не ниже 1 мас. ч., в противном случае снижается эффективность улучшения огнестойких характеристик получаемого вспенивающегося полистирола.

Кроме того, еще одним аспектом настоящего изобретения является вспенивающийся полистирол, включающий традиционные добавки, обеспечивающие достижение необходимого комплекса технологических, физико-механических и эксплуатационных характеристик, например, такие как антистатика, стабилизаторы, красители, смазки, наполнители, антиагломераторы.

В соответствии с настоящим изобретением, вспенивающиеся полистиролы используются 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. Такие вспенивающиеся полистиролы содержат в качестве замедлителя горения (антипирена) модифицированный диенсодержащий (со)полимер, согласно настоящему изобретению, так как указанный модифицированный диенсодержащий (со)полимер характеризуется высокой термостойкостью, в частности, температурой 5%-ой потери массы по меньшей мере 180°C, измеренной методом термогравиметрического анализа, не оказывает влияния на процесс полимеризации и образования гранул полистирола, что подтверждается гранулометрическим составом получаемого полистирола. Кроме того, получаемый в соответствии с настоящим изобретением замедлитель горения (антипирен) придает вспенивающемуся полистиролу огнезащитные свойства и не оказывает влияния на остальные его характеристики и свойства.

Также модифицированный диенсодержащий (со)полимер, получаемый согласно настоящему изобретению, позволяет получить гранулы полистирола с индексом желтизны от 2 до 6, предпочтительно менее 6, более предпочтительно менее 5, наиболее предпочтительно менее 3 единиц, сравнимым с индексом желтизны гранул полистирола, содержащих ГБЦД (от 0 до 3 единиц). Методика определения индекса желтизны гранул полистирола представлена ниже.

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 диенсодержащего (со)полимера.

Термогравиметрический анализ (ТГА).

С целью определения термостойкости получаемого модифицированного диенсодержащего (со)полимера осуществляли измерение температуры 5%-ой 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 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 каучука $K=0,000374$, $\alpha=0,699$.

Газовая хроматография и масс-спектрометрия (ГХ-МС).

Идентификацию компонентов примеси, которая дает цвет полистиролу, проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе ГХ-МС Agilent 7890/5975.

Условия проведения анализа: колонка капиллярная DB-5 (30 м×0,25 мм×0,25 мкм); температура испарителя 290°C; начальная температура термостата колонки 50°C (изотерма 1 мин); скорость нагрева 5°C/мин; конечная температура термостата колонки 310°C (изотерма 20 мин); газ-носитель - гелий; скорость потока газа-носителя 1 мл/мин; деление потока 200:1; объем вкола 0,2 мкл.

Гранулометрический состав полистирола.

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

Определение индекса желтизны гранул полистирола.

Определение индекса желтизны гранул полистирола, содержащего замедлитель горения (антипирен), осуществляли методом спектроскопии в видимой области спектра на спектрофотометре SP62 X-Rite в соответствии с методикой ASTM D 6290-13.

Условия проведения исследований: Пробирку для проб заполняли гранулами образцов до верха. Помещали заполненную гранулами пробирку в центр порта датчика для измерения. Накрывали пробирку для образца непрозрачным, исключающим попадание света приспособлением или крышкой. Источник освещения - D65 (дневное освещение), угол наблюдения 10°, с учетом отраженного света (spin). Для определения показателя желтизны получали необходимые показания трехцветной диаграммы X, Y, Z. Количество параллельных измерений - 3.

Значение индекса желтизны получали в соответствии с ASTM E 3013-10.

Прессование образцов полистирола.

Прессование образцов проводили на гидравлическом прессе Collin с усилием 300 кН. Образец предварительно выдерживали в сушильном шкафу при температуре 50°C. Прессование образцов проводили в течение 18 мин, при постепенном нагревании до 190°C в течение 5 мин, давлении 50 бар; выдерживали образец под давлением 50 бар 190°C 3 мин. В дальнейшем образец охлаждали до 40°C под давлением 50 бар в течение 10 мин.

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±1)×(90±0,5)×(20,0±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±5)°C и относительной влажности воздуха (50±20)% до постоянной массы.

Далее на образец наносили метку на расстоянии 150 мм от нижней кромки на лицевой и обратной стороне. Затем образец 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 подвешивали 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 2 с, а

также не приводят к возгоранию фильтровальной бумаги.

Пример 1. Получение модифицированного бутадиен-стирольного сополимера, не содержащего третичные и аллильные бромиды (по изобретению).

В колбу из темного стекла объемом 500 мл добавляют раствор исходного бутадиен-стирольного сополимера в дихлорметане (5 г сополимера на 50 г дихлорметана). Далее в колбу добавляют 15 г бутанола, раствор тетраэтиламмоний бромида в дихлорметане (12,96 г тетраэтиламмоний бромида на 143 г дихлорметана). Затем в колбу дозируют раствор брома в дихлорметане (9,56 г брома на 9,56 г дихлорметана) и перемешивают раствор в течение 30 мин при 35°C. Затем реакционную массу промывают трехкратным объемным избытком дистиллированной воды.

После этого водный слой сливают, а органический слой, содержащий частично бромированный бутадиен-стирольный сополимер, загружают в колбу из темного стекла объемом 500 мл, снабженную мешалкой, и начинают перемешивание. Далее в колбу дозируют модифицирующую систему (0,3 г брома и 8,3 г воды) и перемешивают содержимое в течение 30 мин при 35°C.

После окончания реакции в колбу добавляют раствор гидроксида натрия и проводят нейтрализацию в течение 60 мин. Затем реакционную массу промывают трехкратным объемным избытком воды с последующим осаждением получаемого модифицированного бутадиен-стирольного сополимера изопропиловым спиртом. Далее осуществляют осушение получаемого модифицированного бутадиен-стирольного сополимера путем отгонки растворителя при температуре 30-95°C и давлении 3 кПа, с последующей дополнительной осушкой в вакуумном сушильном шкафу при 70°C и 0,5 кПа.

Характеристики модифицированного бутадиен-стирольного сополимера, не содержащего третичные и аллильные бромиды и полученного по примеру 1, представлены в табл. 1.

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

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,2-6,3 (стирол); 4,6-3,7 (бромированные бутадиены); 3,6 (гидроксильные группы); 3,9-3,7 (гидроксильные группы); 3,0-2,7 (эпоксидные группы).

Пример 2. Получение модифицированного бутадиен-стирольного сополимера, содержащего аллильные бромиды (сравнительный).

В данном примере проводят получение модифицированного бутадиен-стирольного сополимера с объединением стадии частичного галогенирования со стадией модификации.

В колбу из темного стекла объемом 500 мл добавляют раствор исходного бутадиен-стирольного сополимера в дихлорметане (5 г сополимера на 50 г дихлорметана). Далее в колбу добавляют 15 г бутанола, 2,5 г воды, раствор тетраэтиламмоний бромида в дихлорметане (12,96 г тетраэтиламмоний бромида на 143 г дихлорметана). В колбу дозируют раствор брома в дихлорметане (9,56 г брома на 9,56 г дихлорметана) и перемешивают раствор в течение 30 мин при 35°C. После окончания реакции в колбу добавляют раствор гидроксида натрия и проводят нейтрализацию в течение 60 мин. Затем реакционную массу промывают трехкратным объемным избытком дистиллированной воды с последующим осаждением получаемого модифицированного бутадиен-стирольного сополимера, не содержащего третичные бромиды, и содержащего аллильные бромиды, в изопропиловом спирте, и отгоняют растворитель при температуре 30-95°C и 3 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.

Спектр ^1H ЯМР получаемого модифицированного бутадиен-стирольного сополимера представлен на фиг. 3.

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

Пример 3. Получение модифицированного бутадиен-стирольного сополимера, содержащего третичные бромиды (сравнительный).

В данном примере проводят получение модифицированного бутадиен-стирольного сополимера без проведения предварительной стадии частичного галогенирования.

В колбу из темного стекла объемом 250 мл добавляют раствор исходного бутадиен-стирольного сополимера в дихлорметане (10 г каучука на 150 г дихлорметана). Далее в колбу добавляют 30 г бутанола, 7,6 г воды, после чего осуществляют дозирование раствора 17,74 г брома в 20 мл дихлорметана. Реакцию модификации проводят в течение 30-40 мин. После окончания реакции в колбу добавляют раствор гидроксида натрия и проводят нейтрализацию в течение 60 мин. Затем реакционную массу, содержащую модифицированный бутадиен-стирольный сополимер, промывают трехкратным объемным избытком дистиллированной воды.

Далее полученный модифицированный бутадиен-стирольный сополимер отфильтровывают с последующим его осаждением изопропанолом, после чего осуществляют его осушение путем отгонки растворителя при температуре 30-95°C и давлении 3 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.

Спектр ^1H ЯМР получаемого модифицированного бутадиен-стирольного сополимера представлен на фиг. 4.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 5,4- 6,4 (стирол); 4,6-4,8 (1,4-бутадиен); 4,4 (1,2-бутадиен); 2,8-3,6 (бромированные бутадиены); 2,8 (гидроксильные группы); 2,6 (третичные бромиды); 1,9-2,3 (эпоксидные группы).

Пример 4. Получение модифицированного бутадиен-стирольного сополимера, содержащего аллильные бромиды (сравнительный).

Получение модифицированного бутадиен-стирольного сополимера осуществляют по методике, описанной в примере 1, за исключением того, что не проводят стадию с) - стадию дополнительной промывки и разделения.

Характеристики модифицированного бутадиен-стирольного (со)полимера, содержащего аллильные бромиды и полученного по примеру 4, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики модифицированных бутадиен-стирольных сополимеров

№№ примера	Среднемолекулярная масса 10^3 , г/моль	Температура разложения (5% потери массы), °C	Содержание звеньев, мас. %							
			Стирол	1,2-бутадиен	1,4-бутадиен	Бром-бутадиен	Гидроксид-бутадиен	Эпоксид-бутадиен	Третичный бромид	Аллильный бромид
Пример 1	100	241	20,20	2,19	-	76,92	0,13	0,05	-	-
Пример 2	80	230	27,02	6,05	0,30	56,76	0,06	0,03	-	9,78
Пример 3	120	220	20,85	-	-	76,32	0,53	0,78	1,52	-
Пример 4	100	231	24,88	6,53	-	61,42	0,11	0,04	-	7,51

Пример 5. Получение вспенивающегося полистирола.

В колбе смешивают 87 частей воды, 0,43 части стабилизатора полимеризации (смесь пиродифосфата натрия и сульфата магния) при температуре 25°C. К этой смеси при перемешивании добавляют 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 и 3, и 0,21 части синергиста замедлителя горения (антипирена) - дикумилпероксида. Смесь перемешивают в течение 2 ч при температуре до 85°C, затем нагревают до 115°C в течение 4,5 ч. Через 70 мин после того, как температура в колбе достигает 80°C, в реакционную смесь добавляют 10%-ный водный раствор поливинилпирролидона. Еще через 100-120 мин к реакционной массе добавляют раствор 0,10 частей агента переноса цепи в 4,7 частях вспенивающего реагента - н-гептана, для вспенивания полистирола. После достижения 115°C колбу выдерживают при постоянной температуре в течение 3 ч, после чего смесь охлаждают до температуры 25°C в течение 3 ч.

Гранулы вспененного полистирола, содержащие замедлитель горения (антипирен) по примеру 3 имеют желтоватый оттенок (табл. 2). Авторы настоящего изобретения предположительно связывают данный факт с тем, что во время проведения стадии вспенивания полистирола при повышенной температуре 115°C начинают высвобождаться радикалы брома из неустойчивых положений молекулы замедлителя горения (антипирена), в частности, из аллильного и/или третичного положений. При этом, предположительно, радикалы брома катализируют цепные радикальные процессы окисления ароматических ядер в системе в присутствии пероксидов, что приводит к образованию небольших количеств пара-бензохинона (приблизительно 0,89 мас. %), образование которого зафиксировано методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС). При этом исходный стирол не содержал гидрохинон (стабилизатор трет-бутилпирокатехин). Пара-бензохинон окрашен в ярко-желтый цвет, поэтому в небольшой концентрации он придает желтоватый цвет конечному продукту.

В табл. 2 представлены результаты сравнения индекса желтизны (средний показатель желтизны) для гранул вспененного полистирола, содержащего замедлителя горения (антипирены) по примерам 1 и 3, и ГБЦД.

Таблица 2

Сравнение показателей индекса желтизны гранул вспененного полистирола, содержащих замедлителя горения (антипирены)

Замедлителя горения (антипирена)	Средний показатель желтизны
ГБЦД	1,42-2,1
Пример 1	3
Пример 3	7,36

Также осуществляли определение гранулометрического состава полистирола, полученного до стадии вспенивания. Результаты определения гранулометрического состава приведены в табл. 3.

Таблица 3

Гранулометрический состав полистирола, содержащего замедлитель горения (антипирен)

Пример 5				
Замедлитель горения (по примеру)				
№ Сита	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
2,00	2,48	11,22	0,08	9,81
1,60	25,22	22,16	1,85	20,13
1,00	65,59	41,58	62,27	44,51
0,70	5,31	17,15	25,59	17,43
0,40	1,21	7,27	8,51	5,35
дно	0,19	0,62	2,70	2,77
Сумма целевых фракций (1,60+1,00+0,70)	96,12	80,89	89,71	82,07

Из данных, приведенных в табл. 1, для специалиста очевидно, что гидрокси-эпокси-бромированный сополимер бутадиена и стирола, полученный по примеру 1, не содержащий третичные и аллильные бромиды, имеет лучшую термостойкость по сравнению с гидрокси-эпокси-бромированными сополимерами бутадиена и стирола, которые имеют в своей структуре третичные или аллильные бромиды (примеры 2-4). Не желая связывать себя какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что присутствие значительного количества воды в реакционной системе на стадии галогенирования приводит к образованию аллильных галогенидов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению термостойкости получаемого модифицированного (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.

Кроме того, получаемый в соответствии с настоящим изобретением замедлитель горения (антипирен) характеризуется предпочтительно отсутствием в своей структуре третичных и/или аллильных галогенидов, что также приводит к увеличению термостойкости получаемого замедлителя горения (антипирена). Это, в свою очередь, характеризуется отсутствием радикалов галогена, которые при повышенных температурах, в том числе в процессе вспенивания полистирола, могут высвободиться из всех неустойчивых положений, в частности третичного и/или аллильного, и вступать в радикальные реакции, что может приводить к появлению цветности вспененного полистирола по сравнению со вспененным полистиролом, содержащим ГБЦД. Это подтверждается сравнением цветности гранул полистирола, содержащего ГБЦД и гранул полистирола, содержащего замедлитель горения (антипирен) по настоящему изобретению.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что введение гидрокси-эпокси-бромированного сополимера бутадиена и стирола, полученного по примеру 1, не содержащего третичные и аллильные бромиды, оказывает значительно меньшее влияние на цветность получаемых гранул полистирола.

Так же гидрокси-эпокси-бромированные сополимеры бутадиена и стирола, полученные по примеру 1-4, при введении в полистирол не оказывают влияния на гранулометрический состав, образуется стабильная суспензия и получают гранулы требуемых размеров, полностью удовлетворяющие ТУ 2214-019-53505711-2010 (табл. 3).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модифицированный диенсодержащий (со)полимер, характеризующийся температурой 5%-ой потери массы, определенной в соответствии с ISO11358 и составляющей, по меньшей мере, 180°C, имеющий среднюю молекулярную массу, определенную в соответствии с ISO16014-3 и составляющую, по меньшей мере, 1500 г/моль и содержание галогена по меньшей мере 35 мас.%, отличающийся тем, что содержит в своей структуре, помимо атомов галогена, по меньшей мере одну эпоксидную груп-

расчете на общее количество двойных связей в исходном диенсодержащем (со)полимере.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что на стадии б) частичного галогенирования допустимое содержание воды в системе составляет от 0 до менее 0,3, предпочтительно от 0 до менее 0,1 мас. %.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер представляет собой полимеры и сополимеры сопряженного диена.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что сопряженный диен представляет собой сопряженный диен, выбранный из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена), 2-этил-1,3-бутадиена, 2,3-ди(С₁-С₅ алкил)-1,3-бутадиенов, таких 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, предпочтительно 1,3-бутадиен или изопрен.

15. Способ по п.13, 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, предпочтительно стирол или α-метилстирол.

16. Способ по п.11, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер представляет собой бутадиеновый, бутадиен-стирольный, бутадиен-стирол-изопреновый сополимер, предпочтительно бутадиен-стирольный сополимер.

17. Способ по п.11, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер имеет среднюю молекулярную массу по меньшей мере 700, предпочтительно от 1000 до 400000, более предпочтительно от 2000 до 300000, более предпочтительно от 5000 до 200000, более предпочтительно от 20000 до 120000, наиболее предпочтительно от 20000 до 50000 г/моль.

18. Способ по п.11, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер имеет коэффициент полидисперсности от 0,8 до 3, предпочтительно от 1 до 1,8, более предпочтительно от 1,1 до 1,5.

19. Способ по п.11, отличающийся тем, что содержание 1,2-звеньев в исходном диенсодержащем (со)полимере составляет от по меньшей мере 10 до 100, предпочтительно от по меньшей мере 50 до 99, более предпочтительно от 60 до 80 мас. % на полибутадиеновую часть (со)полимера.

20. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве растворителя на стадии растворения а) используют органические 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.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что в качестве растворителя на стадии а) растворения используют тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, циклогексан или толуол, предпочтительно тетрагидрофуран, хлороформ или дихлорметан.

22. Способ по п.11, отличающийся тем, что массовое соотношение органического растворителя к исходному диенсодержащему (со)полимеру на стадии а) растворения составляет от 5:1 до 30:1, предпочтительно от 8:1 до 20:1, более предпочтительно от 10:1 до 15:1.

23. Способ по п.11, отличающийся тем, что степень галогенирования на стадии б) частичного галогенирования составляет по меньшей мере 90, предпочтительно по меньшей мере 95%.

24. Способ по п.11 отличающийся тем, что на стадии б) частичного галогенирования в качестве галогена в галогенирующем агенте используют хлор, бром или йод, предпочтительно бром.

25. Способ по п.11, отличающийся тем, что галогенирующий агент представляет собой бром как таковой, раствор с содержанием брома не более 70, предпочтительно не более 60, более предпочтительно не более 50 мас. %, бромиды четвертичного аммония, бромиды четвертичного фосфония, или их смеси.

26. Способ по п.25, отличающийся тем, что в качестве галогенирующего агента предпочтительно одновременно используют элементарный бром и бромиды четвертичного аммония, представляющие собой фенилтриэтиламмоний бромид, бензилтриметиламмоний бромид, тетраметиламмоний бромид, тетраэтиламмоний бромид, тетрапропиламмоний бромид, тетра-н-бутиламмоний бромид, или их смеси или бромиды четвертичного фосфония, представляющие собой тетраметилфосфоний бромид, тетраэтилфосфоний бромид, тетрапропиламмоний бромид, тетра-н-бутил-аммоний трибромид, или их смеси.

27. Способ по п.11, отличающийся тем, что мольное соотношение исходный диенсодержащий (со)полимер:галогенирующий агент:алифатический спирт составляет от 1:1,5:3 до 1:5:3, предпочтительно 1:2:3 до 1:4:3, более предпочтительно от 1:2,5:3 до 1:3:3.

28. Способ по п.25, отличающийся тем, что мольное соотношение элементарный бром:атомы брома в бромиде четвертичного аммония или бромиде четвертичного фосфония составляет от 1:1 до 1:4, предпочтительно от 1:2 до 1:3, более предпочтительно от 1:1 до 1:1,5.

29. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве алифатического спирта на стадии б) частичного галогенирования используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пента-

нол или гексанол.

30. Способ по п.11, отличающийся тем, что стадию б) частичного галогенирования осуществляют при температуре от 0 до 50, предпочтительно от 20 до 45, более предпочтительно от 30 до 40°C.

31. Способ по п.11, отличающийся тем, что на стадии б) частичного галогенирования скорость перемешивания реакционной массы после добавления галогенирующего агента составляет от 50 до 600, предпочтительно от 100 до 500, более предпочтительно от 200 до 300 об/мин.

32. Способ по п.11, отличающийся тем, что время проведения стадии б) частичного галогенирования составляет по меньшей мере 15, по меньшей мере 20, по меньшей мере 25, по меньшей мере 30, по меньшей мере 45, по меньшей мере 60 или по меньшей мере 120 мин.

33. Способ по п.11, отличающийся тем, что на стадии с) промывки и разделения допустимое остаточное содержание галогенирующего агента в органическом слое после промывки водой составляет от 0 до 0,5, предпочтительно от 0 до 0,1, более предпочтительно от 0 до 0,01 мас. %.

34. Способ по п.11, отличающийся тем, что соотношение галоген:вода в модифицирующей системе на стадии d) составляет от 1:0,5 до 1:0,7, предпочтительно составляет от 1:0,25 до 1:0,7.

35. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве галогена в модифицирующей системе на стадии d) используют хлор, бром или йод, предпочтительно бром.

36. Способ по п.11, отличающийся тем, что бром в модифицирующей системе на стадии d) используют в виде брома как такового или в виде раствора с содержанием брома не более 70, предпочтительно не более 60, более предпочтительно не более 50 мас. %.

37. Способ по п.11, отличающийся тем, что вода в модифицирующей системе на стадии d) представляет собой дистиллированную, деионизированную, деминерализованную, осмотическую или бидистиллированную воду.

38. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве алифатического спирта на стадии d) модификации используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол или гексанол, предпочтительно пропанол, бутанол, изобутанол или пентанол, более предпочтительно бутанол, изобутанол или пентанол.

39. Способ по п.11, отличающийся тем, что на стадии d) модификации соотношение исходный диенсодержащий (со)полимер:модифицирующая система:алифатический спирт составляет от 1:1,5:3 до 1:5:3, предпочтительно 1:2:3 до 1:4:3, более предпочтительно от 1:2,5:3 до 1:3:3.

40. Способ по п.11, отличающийся тем, что модификацию на стадии d) осуществляют при температуре от 0 до 50, предпочтительно от 20 до 45, более предпочтительно от 30 до 40°C.

41. Способ по п.11, отличающийся тем, что время проведения стадии d) модификации составляет по меньшей мере 15, по меньшей мере 20, по меньшей мере 25, по меньшей мере 30, по меньшей мере 45, по меньшей мере 60 или по меньшей мере 120 мин.

42. Способ по п.11, отличающийся тем, что на стадии e) нейтрализации в качестве нейтрализующего агента используют водные растворы гидроксида натрия, тиосульфата натрия, бисульфита натрия или карбоната натрия.

43. Способ по п.11, отличающийся тем, что мольное соотношение количества нейтрализующего агента к количеству добавленного на стадии d) модификации галогена обычно составляет от 1:1 до 3:1, предпочтительно от 1:1 до 2:1, более предпочтительно 1:1.

44. Способ по п.11, отличающийся тем, что процесс нейтрализации на стадии e) осуществляют при температуре от 15 до 50, предпочтительно от 20 до 40, более предпочтительно от 25 до 30°C.

45. Способ по п.11, отличающийся тем, что при осаждении на стадии f) выделения в качестве спирта-осадителя используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол или изобутанол.

46. Способ по п.11, 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.

47. Способ по п.11, отличающийся тем, что при дегазации на стадии f) выделения вода представляет собой дистиллированную, деионизированную, деминерализованную, осмотическую или бидистиллированную воду.

48. Способ по п.47, отличающийся тем, что температура воды при добавлении ее в систему составляет не более 30, предпочтительно не более 25, более предпочтительно не более 20°C.

49. Способ по п.11, отличающийся тем, что при дегазации на стадии f) выделения объемное отношение добавляемая вода:органический слой составляет от 5:1 до 0,1:1, предпочтительно от 3:1 до 1:1, более предпочтительно 2:1.

50. Способ по п.11, отличающийся тем, что дегазацию на стадии f) выделения осуществляют при температуре от 20 до 150, предпочтительно при температуре от 50 до 100, более предпочтительно при температуре от 80 до 95°C.

51. Способ по п.11, отличающийся тем, что дегазацию на стадии f) выделения осуществляют при давлении менее 800, предпочтительно при давлении менее 300, более предпочтительно при давлении менее 100 мбар.

52. Способ по п.11, отличающийся тем, что длительность проведения дегазации на стадии f) выде-

ления составляет по меньшей мере 30, предпочтительно по меньшей мере 60, более предпочтительно по меньшей мере 120 мин.

53. Способ по п.11, отличающийся тем, что фильтрацию модифицированного диенсодержащего (со)полимера на стадии g) осуществляют в фильтрах, снабженных пористыми фильтровальными перегородками, нутч-фильтрах.

54. Способ по п.11, отличающийся тем, что фильтрацию модифицированного диенсодержащего (со)полимера на стадии g) осуществляют при температуре от 20 до 40°C.

55. Способ по п.11, отличающийся тем, что осушку модифицированного диенсодержащего (со)полимера на стадии g) осуществляют при температуре от 50 до 105°C.

56. Способ по п.11, отличающийся тем, что осушку модифицированного диенсодержащего (со)полимера на стадии g) осуществляют при давлении от 1 до 20 кПа.

57. Способ по п.11, отличающийся тем, что исходный диенсодержащий (со)полимер предварительно измельчают.

58. Применение модифицированного диенсодержащего (со)полимера по любому из пп.1-10 в качестве замедлителя горения.

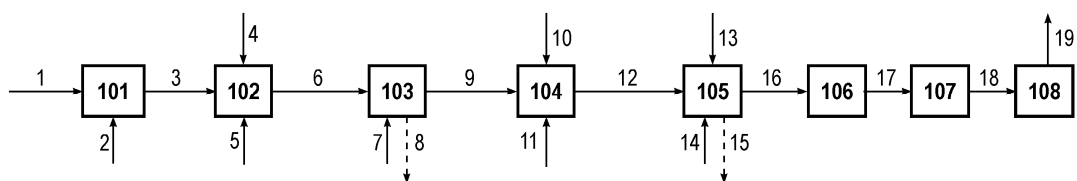
59. Применение по п.58, отличающееся тем, что модифицированный диенсодержащий (со)полимер используют в качестве замедлителя горения во вспениваемом полистироле.

60. Вспенивающийся полистирол, содержащий модифицированный диенсодержащий (со)полимер по любому из пп.1-10 в качестве замедлителя горения.

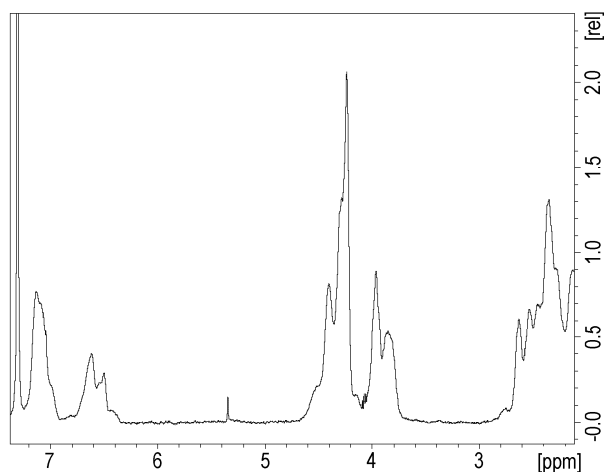
61. Вспенивающийся полистирол по п.60, в котором содержание модифицированного диенсодержащего (со)полимера составляет не менее 0,5, предпочтительно не менее 0,7, более предпочтительно не менее 1 мас. ч.

62. Полимерная композиция на основе вспенивающегося полистирола, содержащая модифицированный диенсодержащий (со)полимер по любому из пп.1-10 в качестве замедлителя горения, и добавки, обеспечивающие достижение необходимого комплекса технологических, физико-механических и эксплуатационных характеристик.

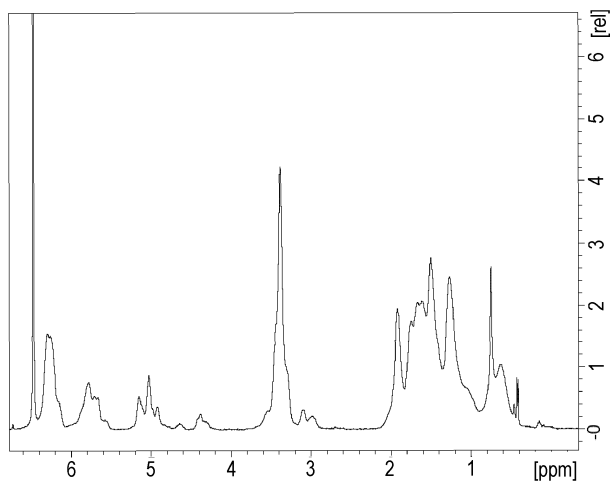
63. Полимерная композиция по п.62, где в качестве добавок используют антистатики, стабилизаторы, красители, смазки, наполнители, антиагломераторы.



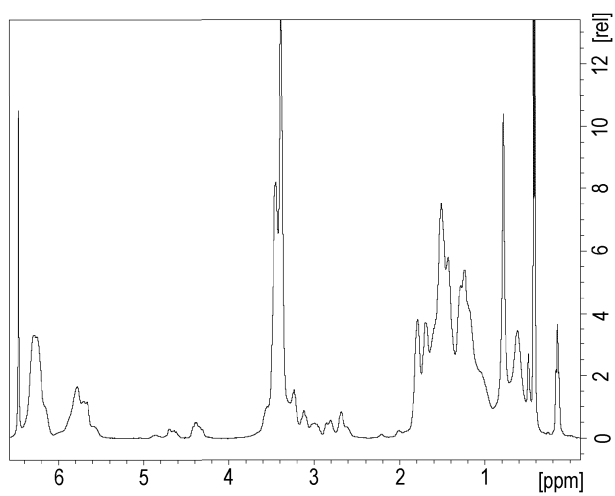
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4