



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008123837/04, 23.10.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.10.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.11.2005 US 60/735,361

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2009 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 20.03.2011 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: E.Buzdugan, P.Ghioca, E.G.Badea, S.Serban
"Bromination of some styrene-diene block
copolymers" Eur. Polym. J., vol.33, №10-12,
pp.1713-1716, 1997. DD 137308 A3, 29.08.1979.
GB 1474536 A, 25.05.1977. US 5532322 A,
02.07.1996. DE 1301497 B, 21.08.1969. SU
597687 A1, 15.03.1978. RU 2177952 C2,
10.01.2002.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 16.06.2008

(86) Заявка РСТ:
US 2006/041295 (23.10.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/058736 (24.05.2007)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

КИНГ Брюс А. (US),
СТОББИ Уильям Дж. (US),
МЮРРЭЙ Дэниел Джозеф (US),
УОРКУ Антенех З. (US),
БОЙЛИХ Инкен (DE),
ТИНЕТТИ Шейла М. (US),
ХАН Стефен Ф. (US),
ДРАМРАЙТ Рэй Э. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

**(54) БРОМИРОВАННЫЕ БУТАДИЕН/ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ, СМЕСИ
ТАКИХ СОПОЛИМЕРОВ С ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ И ПОЛИМЕРНЫЕ
ПЕНОМАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ТАКИХ СМЕСЕЙ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к
термостойкому бромированному
бутадиеновому сополимеру. Описан
термостойкий бромированный сополимер, при
этом сополимер содержит заполимеризованные

в нем бутадиеновый фрагмент и фрагмент
винилароматического мономера, причем перед
проведением бромирования сополимер
характеризуется уровнем содержания
винилароматического мономера в диапазоне
от 5 до 90% мас. в расчете на массу

сополимера, уровнем содержания 1,2-изомера бутадиена, большим 0 массовых процентов при расчете на массу бутадиенового фрагмента, и средневзвешенной молекулярной массой, равной, по меньшей мере, 1000, при этом бромированный сополимер характеризуется уровнем содержания небромированных неароматических двойных связей, меньшим или равным 15% в расчете на уровень содержания 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 градусам Цельсия согласно определению по методу термогравиметрического анализа (ТГА). Также описан способ получения указанного выше термостойкого бромированного сополимера, описана полимерная смесь, содержащая винилароматический полимер и пламегасящее количество указанного выше бромированного сополимера, а также описано формованное изделие, содержащее указанную выше полимерную смесь. Технический результат - получение термостойкого бромированного сополимера и использование его в качестве пламегасящей добавки. 4 н. и 39 з.п. ф-лы, 8 табл.

RU 2 4 1 4 4 7 9 C 2

RU 2 4 1 4 4 7 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 8/18 (2006.01)*C08F 236/10* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008123837/04, 23.10.2006**(24) Effective date for property rights:
23.10.2006

Priority:

(30) Priority:
12.11.2005 US 60/735,361(43) Application published: **27.12.2009 Bull. 36**(45) Date of publication: **20.03.2011 Bull. 8**(85) Commencement of national phase: **16.06.2008**(86) PCT application:
US 2006/041295 (23.10.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/058736 (24.05.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**KING Brjus A. (US),
STOBBI Uil'jam Dzh. (US),
MJuRREhJ Dehniel Dzhozef (US),
UORKU Antenekh Z. (US),
BOJLIKh Inken (DE),
TINETTI Shejla M. (US),
KhAN Stefen F. (US),
DRAMAJT Rehj Eh. (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)**(54) BROMATED BUTADIENE/VINYLAROMATIC COPOLYMERS, MIXTURES OF SAID COPOLYMERS WITH VINYLAROMATIC POLYMER AND POLYMER FOAMED MATERIALS MADE FROM SAID MIXTURES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention discloses a bromated copolymer, wherein the copolymer contains a butadiene fragment and a vinyl aromatic monomer fragment polymerised in the said copolymer, where before bromation, the copolymer is characterised by content of vinyl aromatic monomer between 5 and 90 wt % in terms of the weight of the copolymer, content of the butadiene 1,2-isomer greater than 0 wt % in terms of the weight of the butadiene fragment, and average molecular weight equal to at least 1000, where the bromated copolymer is characterised by content of non-bromated non-aromatic double bonds less than or equal to 15% in terms of the level of content of non-aromatic double bonds in the

copolymer before bromation in accordance with determination using ¹H NMR spectroscopy method, and temperature for 5% loss of weight equal to at least 200°C in accordance with determination via thermogravimetric analysis (TGA). Described also is a method of producing the above mentioned heat-resistant bromated copolymer. The invention describes a polymer mixture which contains a vinyl aromatic polymer and a flame-retardant amount of the said bromated copolymer. Described also is a moulded article which contains the said polymer mixture.

EFFECT: obtaining a heat-resistant bromated copolymer and use thereof as a flame-retardant additive.

43 cl, 8 tbl, 66 ex

Данная заявка устанавливает приоритет предварительной заявки Соединенных Штатов 60/735361, поданной 12 ноября 2005 года.

В общем случае настоящее изобретение относится к термостойкому бромированному бутадиеновому сополимеру, такому как бромированный стирол/бутадиеновый блок-сополимер (Br-СБС), бромированный статистический стирол/бутадиеновый сополимер (Br-ст.-СБ) или бромированный стирол/бутадиеновый привитой сополимер (Br-пр.-СБ), способу получения бромированных бутадиеновых сополимеров, использованию бромированных бутадиеновых сополимеров в качестве пламегасящей добавки и полимерным композициям как вспененным, так и невспененным, которые содержат пламегасящее количество бромированного бутадиенового сополимера.

Гексабромциклододекан (ГБЦД) - обычно используемая пламегасящая (ПГ) добавка - была предметом рассмотрения в различных академических исследованиях и регламентирующих способах оценки рисков. Многие из исследований и оценок фокусируются на возможности того, что ГБЦД может оказаться одним из веществ, которые обладают максимально возможными способностями к биологическому накоплению, токсичностью для гидробионтов и/или стойкостью к воздействию факторов окружающей среды, что приводит к необходимости программ и регламентов, направленных на уменьшение риска экологических последствий. Возможность таких программ и/или регламентаций представляет собой побудительный мотив к поиску замены для ГБЦД.

Потенциально практичные ПГ-добавки должны обладать достаточной термостойкостью для того, чтобы претерпевать очень незначительную термодеструкцию, предпочтительно никакой термодеструкции в условиях реализации способов перемешивания в расплаве, литьевого формования и экструзионного вспенивания (и других способов, включающих использование полимерных расплавов), где температуры могут превышать 200 градусов Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), иногда достигая вплоть до 230°C . В дополнение к термостойкости ПГ-добавки должны демонстрировать наличие и других ключевых характеристик, в том числе совместимость со вспениваемыми полимерами и пенообразователями, используемыми при вспенивании, и отсутствие неблагоприятного воздействия на образование ячеек в пеноматериале и размер ячеек пеноматериала. Требуемые ПГ-добавки обладают способностью увеличивать значения предельного кислородного индекса (ПКИ) для изделий, изготовленных из расплава, таких как пеноматериалы, волокна, пленки, листы и трубы, таким образом, обеспечивая возможность успешного прохождения такими изделиями стандартных испытаний на огнестойкость. Например, введение ГБЦД в состав, который позволяет получить вспененный экструдированный полистирол (ЭПС), приводит к увеличению значения ПКИ от 19 в отсутствие ГБЦД до более ($>$), чем 25. ПКИ $>$ 25 обеспечивает успешное прохождение изделиями из вспененного ЭПС стандартных испытаний на огнестойкость, таких как Underwriters Laboratory (UL) 723 и European Norm (EN) Fire Test # ISO 11925-2 Class E.

В нескольких статьях в литературе открытого доступа упоминают о синтезе бромированного полибутадиенового гомополимера (Br-ПБ). В статьях описывают использование при получении Br-ПБ в качестве бромлирующего агента элементарного брома, но не обсуждают термостойкость получающегося в результате Br-ПБ. Br-ПБ, полученный при использовании элементарного брома, в обычных условиях переработки в расплаве, по-видимому, демонстрирует отсутствие термостойкости, достаточной для обеспечения его пригодности для использования в качестве

заместителя ГБЦД. Отсутствие достаточной термостойкости, по меньшей мере, отчасти, может быть обусловлено образованием третичных бромидов по свободно-радикальным механизму или способу. В растворе хлороформа такие Br-ПБ, по-видимому, теряют или высвобождают бром, бромистоводородную кислоту (HBr) или
 5 оба данных вещества, о чем свидетельствует изменение окраски раствора от бесцветной до красной.

Во французском патенте FR 1506872 описывают синтез бромированного гомополимера полибутадиена, в котором полибутадиен характеризуется
 10 предпочтительной степенью полимеризации (СП) в диапазоне от 5 до 200, при этом наиболее предпочтительной является СП в диапазоне от 10 до 50, и уровнем содержания 1,2-групп, большим (>) 50 процентов (%). Бромирование проводят при использовании элементарного брома совместно с четыреххлористым углеродом и бутиловым спиртом в качестве смеси растворителей. В немецком патенте DD 137308
 15 описывают бромирование полибутадиенового гомополимера «низкой вязкости» (от 3000 до 4000 сантипуазов (сПз)) при использовании элементарного брома совместно с четыреххлористым углеродом и метанолом или этанолом в качестве реакционной смеси. В патенте Великобритании GB 1166290 не описывают каких-либо методологий бромирования, но, действительно, заявляют термопластичную композицию, содержащую, по меньшей мере, 0,1 массового процента (% (мас.)) брома, стирольный полимер и бромированный диеновый полимер (бутадиена и/или
 20 изопрена), у которого, по меньшей мере, 50% (мас.) его основных звеньев имеют вид 1,2-звеньев, а СП находится в диапазоне от 10 до 2000, предпочтительно от 20
 25 до 1100. Однако термостойкость определяют в результате формования пластинок, содержащих 4% (мас.) брома (при расчете на количество полистирола), и нагревания в течение восьми часов при 100°C. После этого проводят качественную оценку образцов по изменению окраски.

В патенте Соединенных Штатов (USP) 3975327 описывают дисперсные вспениваемые стирольные полимеры, отчасти содержащие антипирены, такие как бромированные олигомеры бутадиена или изопрена.

В документе USP 3640941 описывают клеевые композиции, отчасти содержащие привитой полимер, синтезированный в результате объединения упомянутого
 35 полибутадиена (ПБ) или галогенированного ПБ и замещенного циклопентадиена при конкретном молярном соотношении. В документе '941 сообщают о том, что ПБ можно галогенировать в результате барботирования газообразного галогена, такого как бром, через нагретый раствор, содержащий ПБ, или в результате проведения
 40 реакции между ПБ и галогенсодержащим материалом, таким как N-галогенсукцинимид.

В японском патенте (JP) 55131002А описывают частично бромированный изотактический 1,2-полибутадиен - эластомерный материал, который можно подвергать переработке подобно термопластичному материалу. Материал
 45 характеризуется уровнем содержания 1,2-изомера, превышающим 75% при расчете на совокупный уровень содержания изомеров бутадиена, и расчетным уровнем содержания брома в диапазоне от 5 до 40 массовых процентов (% (мас.)) при расчете на массу бромированного полимера и расчетным максимумом бромирования
 50 половины двойных связей.

В документе JP 57111372 описывают вспениваемую композицию полистирольной смолы, содержащую антипирен, полученный в результате бромирования каучука на основе статистического стирол-бутадиенового сополимера (БСК). Материалы БСК

называют жидкими БСК в предположении о том, что материалы БСК имеют низкую молекулярную массу в сопоставлении с твердыми материалами БСК. В документе JP '372 не приводят какой-либо информации в отношении уровня содержания 1,2-изомера в БСК, но, действительно, сообщают об уровне содержания брома в диапазоне от 50 до 80% (мас.) при расчете на массу бромированного БСК.

В работе Eur. Pol. J., 33 (10-12), pages 1713-1716 (1997) описывают бромирование БСК при использовании элементарного брома.

Первый аспект настоящего изобретения представляет собой термостойкий бромированный сополимер, при этом сополимер содержит заполимеризованные в нем бутadiеновый фрагмент и фрагмент винилароматического мономера, причем перед проведением бромирования сополимер характеризуется уровнем содержания винилароматического мономера в диапазоне от 5 до 90 массовых процентов при расчете на массу сополимера, уровнем содержания 1,2-изомера бутadiена, большим 0 массовых процентов при расчете на массу бутadiенового фрагмента, и среднемассовой молекулярной массой, равной, по меньшей мере, 1000.

Бромированный сополимер характеризуется уровнем содержания небромированных неароматических двойных связей, меньшим или равным 15 процентов при расчете на уровень содержания неароматических двойных связей в сополимере перед проведением бромирования согласно определению по методу ^1H ЯМР-спектроскопии, (то есть более 50% бутadiеновых повторяющихся звеньев являются бромированными) и температурой пятипроцентной потери массы (5% ТПМ), равной, по меньшей мере, 200 градусам Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) согласно определению по методу термогравиметрического анализа (ТГА). Уровень содержания небромированных неароматических двойных связей составляет величину, предпочтительно меньшую или равную 15 процентам, еще более предпочтительно меньшую 10 процентов, в каждом случае при расчете на уровень содержания неароматических двойных связей в сополимере перед проведением бромирования, то есть доля бутadiеновых повторяющихся звеньев, которые являются бромированными, предпочтительно составляет, по меньшей мере, 85%, а более предпочтительно, по меньшей мере, 90%. Бромированный сополимер можно использовать в любой области применения, в которой в настоящее время используют ГБЦД.

Второй аспект настоящего изобретения представляет собой полимерную смесь, при этом смесь содержит винилароматический полимер и пламегасящее количество бромированного сополимера первого аспекта. Смесь можно использовать для получения композиций покрытий, формованного изделия, либо наполненного, либо не наполненного обычно используемым материалом наполнителя, (например, полученного по способу экструдирования (например, волокно, пленка, лист, труба, профили), формования, литьевого формования, раздувного формования, литьевого формования с раздувом (например, вспененная заготовка)) или в случае объединения с пенообразователем (физическим и/или химическим порообразователем, обычно используемым для получения экструдированных пеноматериалов или готовых изделий из пеноматериала, образованного из вспененных гранул), изделия из пеноматериала или формованного изделия, включающего пустоты. Изделием из пеноматериала может являться либо изделие из экструдированного пеноматериала, либо изделие из вспененных гранул пеноматериала.

Третий аспект настоящего изобретения представляет собой способ получения бромированного сополимера первого аспекта, при этом способ включает:

а) получение гомогенного реакционного раствора сополимера, бромирующего

агента и растворителя, при этом сополимер содержит заподимеризованные в нем бутадиеновый фрагмент и фрагмент винилароматического мономера, причем сополимер характеризуется уровнем содержания винилароматического мономера в диапазоне от 5 до 90 массовых процентов при расчете на массу сополимера, уровнем содержания 1,2-изомера бутадиена, большим 0 массовых процентов при расчете на массу бутадиенового фрагмента, и среднемассовой молекулярной массой, равной, по меньшей мере, 1000;

б) выдерживание реакционного раствора в условиях проведения реакции в течение периода времени, достаточного для бромирования, по меньшей мере, 85 процентов неароматических двойных связей, содержащихся в сополимере, при расчете на уровень содержания неароматических двойных связей в сополимере перед проведением бромирования согласно определению по методу ^1H ЯМР-спектроскопии. Извлечение бромированного сополимера проводят при использовании обычных методик, таких как те, которые детально описываются в приведенных далее примерах.

После достижения требуемого уровня бромирования, в частности, при использовании в качестве бромирующего агента трибромида, такого как трибромид тетраалкиламмония или трибромид пиридиния (ТБП), предпочтительные методики извлечения включают удаление из реакционного раствора побочного продукта монобромида тетраалкиламмония или гидробромида пиридиния (ГБП) в результате промывания, декантирования или фильтрования. Дополнительное удаление побочных продуктов в виде солей бромистоводородной кислоты можно осуществить в результате перепуска фильтра через силикагель или слой ионообменной смолы. В рамках предпочтительной стадии извлечения фильтр, который покидает слой ионообменной смолы, можно промывать определенным количеством водного раствора гидросульфита натрия, достаточным для нейтрализации или гашения не вступившего в реакцию бромирующего агента (например, ТБП), который может присутствовать в фильтрате. Таким образом, происходит эффективное удаление или устранение любой оранжевой окраски (возможно обусловленной присутствием не вступившего в реакцию ТБП), которая может иметься у фильтра до проведения промывания водным раствором гидросульфита натрия. Бромированный полимер извлекают в результате высаживания в среде, такой как метанол, в которой бромированный полимер по существу нерастворим, а предпочтительно совершенно нерастворим.

Бромирующий агент предпочтительно содержит трибромид, выбираемый из трибромида пиридиния, трибромида фенилтриметиламмония и трибромида тетраалкиламмония, такого как трибромид тетрабутиламмония, более предпочтительно трибромид пиридиния, а наиболее предпочтительно трибромид тетраалкиламмония. Бромирующий агент необязательно содержит растворитель для трибромида. Например, в качестве растворителей для трибромидов тетраалкиламмония используют хлорированные растворители, например, метиленхлорид, а в качестве подходящего для использования растворителя для ТБП функционирует тетрагидрофуран (ТГФ).

Альтернативный предпочтительный бромирующий агент содержит комбинацию элементарного брома и растворителя или смеси растворителей и необязательно может включать монобромированные соединения, например, монобромид тетраалкиламмония. В особенности предпочтительным альтернативным бромирующим агентом является комбинация элементарного брома и смеси хлорированного углеводорода, предпочтительно четыреххлористого углерода, и

спирта. Спирт предпочтительно выбирают из группы, состоящей из спиртов, содержащих один или несколько гидроксильных фрагментов и содержащих от 1 до 12 атомов углерода (C_{1-12}), более предпочтительно моногидрокси-спиртов, содержащих от 1 до 8 атомов спирта (C_{1-8}), а еще более предпочтительно моногидрокси-спиртов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода (C_{1-4}). В соответствии с использованием в настоящем документе номенклатура перечисления нескольких атомов углерода включает каждого представителя из диапазона.

В соответствии с использованием в настоящем документе средневзвешенная молекулярная масса или среднечисленная молекулярная масса обозначают наблюдаемую молекулярную массу, измеренную по методу гелепроникающей хроматографии (ГПХ) в сопоставлении с полибутадиеновым стандартом.

Получение термостойких бромированных бутадиеновых сополимеров настоящего изобретения предпочтительно проводят при использовании селективного бромирования, более предпочтительно при использовании бромирования, которое является селективным и мягким, а не экстрим. Бромирование предпочтительно протекает по ионному, более предпочтительно катионному, а не по свободно-радикальному механизму. Еще более предпочтительно бромирование бутадиеновых сополимеров протекает по существу без участия, предпочтительно совершенно без участия свободно-радикальных реакций замещения. Ионное бромирование предпочтительно в сопоставлении со свободно-радикальным бромированием, поскольку последнее, как представляется, приводит к образованию продуктов, содержащих третичный бром, которые, в свою очередь, представляют собой вероятный основной фактор, вносящий вклад в неудовлетворительную термостойкость. Помимо этого, свободно-радикальное бромирование в дополнение к бромированию ненасыщенности, присутствующей в бутадиеновых фрагментах винилароматического/бутадиенового сополимера, как представляется, приводит к бромированию бензильных групп в винилароматических фрагментах. Продукты ионного бромирования, по-видимому, характеризуются значениями термостойкости, которые приближаются к соответствующим характеристикам ГБЦД.

В требуемой случае бромированные сополимеры настоящего изобретения характеризуются уровнем содержания третичного брома, который достаточно низок для недопущения возникновения неблагоприятного воздействия на термостойкость бромированных сополимеров. В качестве косвенного индикатора присутствия фрагментов, содержащих третичный бром, используют значение 5% ТПМ, несмотря на то, что данный параметр не считается непосредственной мерой уровня содержания третичного брома. Для целей настоящего изобретения значение 5% ТПМ, равное, по меньшей мере, (или большее или равное) 200°C , предполагает то, что уровень содержания третичного брома достаточно низок. Значение 5% ТПМ предпочтительно равно, по меньшей мере, 205°C , более предпочтительно, по меньшей мере, 210°C , даже более предпочтительно, по меньшей мере, 215°C , гораздо более предпочтительно, по меньшей мере, 220°C , а еще более предпочтительно, по меньшей мере, 225°C . Это в особенности верно тогда, когда бромированные сополимеры характеризуется уровнем содержания небромированных или остаточных неароматических двойных связей, меньшим или равным 15% при расчете на уровень содержания неароматических двойных связей перед проведением бромирования. Уровень содержания остаточных двойных связей, больший 15%, но меньший 100%, как представляется, улучшает значение 5% ТПМ, тем самым, в некоторой степени ослабляя воздействие избыточного уровня содержания третичного брома.

Термин «мягкий» в соответствии с использованием в настоящем документе в отношении реакций бромирования относится к реакциям, в которых используют селективный бромирующий агент, предпочтительно трибромид, такой как трибромид тетраалкиламмония или трибромид пиридиния, и которые сводят к минимуму, предпочтительно исключают образование фрагментов, содержащих третичный бром, таких как третичные бромиды.

Термин «жесткий» в соответствии с использованием в настоящем документе в отношении реакций бромирования обозначает условия, которые в результате приводят к образованию третичных бромидов. Использование в качестве бромирующего агента элементарного или молекулярного брома представляет собой один путь образования третичных бромидов.

Термины «термостойкий» или «термостойкость» в соответствии с использованием в настоящем документе в отношении бромированного сополимера бутадиена/винилароматического мономера обозначают то, что при проведении термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием потока газообразного азота 60 миллилитров в минуту (мл/мин) при скорости нагревания 10°C/минута (10°C/мин) 10 миллиграммов (мг) образца полимера претерпевают 5%-ную потерю массы по отношению к массе исходного бромированного сополимера при температуре, превышающей 200°C, предпочтительно равной, по меньшей мере, 220°C, более предпочтительно доходящей вплоть до 230°C, если не более того. Такая температура 5%-ной потери массы (ТПМ), по-видимому, делает бромированный сополимер подходящим для использования при перемешивании в расплаве, например, с алкенилароматическим полимером или винилароматическим полимером, таким как полистирол, в присутствии или в отсутствие пенообразователя.

В соответствии с использованием в настоящем документе термины «алкенилароматический» и «винилароматический», используемые для модифицирования терминов либо «мономер», либо «полимер», имеют одно и то же значение, и общее использование любого из двух терминов включает как замещенные (например, поли(альфа-метилстирол), замещенные по кольцу (например, галогенированные стиролы, такие как 2- или 4-бромстирол, алкоксилированные стиролы, такие как 2- или 4-метоксистиро́л, нитрованные стиролы (например, 2-нитростиро́л или 4-нитростиро́л) и алкилированные стиролы, такие как 2- или 4-метилстиро́л или 2,4-диметилстиро́л)), так и незамещенные вещества (например, полистирольный гомополимер), а также сополимеры (например, сополимеры стирола/акрилонитрила) или интерполимеры (например, интерполимеры этилена/стирола или интерполимеры этилена/пропилена/стирола).

Ряд ссылок сообщают о селективном галогенировании диенов в целом и селективном бромировании диенов, в особенности, ПБ, в частности. В работе G. Dall'Asata et al., *Die Makromolekulare Chemie*, 154, 279-290 (1972) сообщают о том, что можно избежать прохождения галогенирующего замещения по свободно-радикальным механизмам в результате использования в качестве растворителя метиленхлорида в противоположность четыреххлористому углероду или бензолу, из которых оба приводят к свободно-радикальным замещениям. В работе H. Kawaguchi et al., *Polymer*, 26, 1257-1264 (1985) обсуждают бромирование полибутадиена с высоким уровнем содержания цис-1,4-звеньев в условиях разбавления (концентрация 0,5%) 1,2-дибромэтана в смесях растворителей метиленхлорида и тетрагидрофурана (ТГФ) при 0°C и в отсутствие кислорода. В работе Ceausescu et al., *J. Macromolecular Science-Chemistry*, A22 (5-7), 803-818 (1985) наблюдают то, что бромированный полибутадиен,

полученный при использовании элементарного брома, характеризуется неудовлетворительной термостойкостью и, по-видимому, высвобождает бром и становится розовым или коричневым даже при комнатной температуре. Наблюдения автора Ceausescu относятся к Br-ПБ, характеризующемуся как низким (5%), так и

5 высоким (60%) уровнем содержания 1,2-изомера.

В качестве мягких и селективных бромлирующих агентов известны трибромиды аммония, такие как трибромид пиридиния. Смотрите, например, работу Advanced Organic Chemistry (March, 2nd Edition, 1977), p. 741. Они имеют тенденцию к

10 существованию в форме твердых материалов и более просты в обращении в сопоставлении с элементарным бромом. Другие трибромиды аммония включают бромид тетраметиламмония (Journal of Organic Chemistry, 28, 3256 (1963)), трибромид фенилтриметиламмония (Chem. Letters, page 627 (1987); Tetrahedron, 50, page 6433

15 (1994)), трибромид цетилтриметиламмония и трибромид тетрабутиламмония (Journal of the American Chemical Society (JACS), 73, page 4525 (1951)) и трибромид 1,8-диазабицикло[5,4,0]тетрабутиламмония (Journal of Organic Chemistry, 57, page 2740 (1992)). Могут быть использованы предварительно полученные трибромиды тетраалкиламмония, или трибромид может быть получен «по месту» в результате

20 добавления элементарного брома к раствору монобромидов тетраалкиламмония в подходящем для использования растворителе. Еще одной альтернативой является добавление брома к водному раствору монобромидов тетраалкиламмония с последующим растворением продукта в подходящем для использования растворителе. После этого получающийся в результате раствор можно использовать в качестве

25 бромлирующего агента.

В работе Tet. Letters, 35, 7429-7432 (1994) сообщают о мягком и селективном бромировании в двухфазной системе, включающей водную фазу и органический субстрат. Водная фаза содержит перекись водорода, каталитические количества

30 метаванадата аммония (NH_4VO_3) и бромид калия. Органический субстрат или соединение, содержащее двойные связи, растворяют в хлороформе. Согласно сообщению бромирование приводит к превышающим 98% выходам дибромидов концевых олефинов, которые подобны двойной связи винильной микроструктуры полибутадиена.

35 Ключевую роль при определении термостойкости бромированных сополимеров бутадиена/винилароматического мономера, как представляется, играют стереохимия полидиена в целом и стереохимия бутадиена в частности. Бромированные бутадиеновые сополимеры настоящего изобретения характеризуются измеримым

40 уровнем содержания винила или 1,2-изомера бутадиена (например, большим ноля массовых процентов (% (мас.)), в требуемом случае большим 10% (мас.), предпочтительно большим 15% (мас.), более предпочтительно большим 20% (мас.), а еще более предпочтительно большим 25% (мас.), в каждом случае в расчете на совокупную массу бутадиенового фрагмента). Бромированные бутадиеновые

45 сополимеры предпочтительно характеризуются высоким уровнем содержания 1,2-изомера бутадиена. В соответствии с использованием в настоящем документе термин «высокий» обозначает уровень содержания винила или 1,2-изомера бутадиена, превышающий 50%, предпочтительно превышающий 55%, более предпочтительно

50 превышающий 60%, а еще более предпочтительно превышающий 70%, при этом уровни содержания винила или 1,2-изомера бутадиена, превышающие 85% или даже 90%, являются в особенности предпочтительными, причем каждое процентное содержание получают при расчете на совокупный уровень содержания изомеров

бутадиена в сополимере.

Получение бромированных сополимеров настоящего изобретения начинают с небромированного сополимера бутадиена и винилароматического мономера.

Небромированным сополимером может являться блок-сополимер, статистический сополимер или привитой сополимер. Небромированные сополимеры легко доступны коммерчески. Небромированные статистические и привитые сополимеры могут быть получены по способам, охарактеризованным далее. Однако получение небромированных сополимеров не является частью настоящего изобретения.

Иллюстративные коммерчески доступные небромированные сополимеры включают стирол/бутадиеновые блок-сополимеры, доступные в компании Dexco Polymers под торговым обозначением VECTOR™. Растворимые не содержащие геля статистические сополимеры стирола/бутадиена могут быть получены в соответствии с положениями работы A. F. Halasa, *Polymer*, Volume 46, page 4166 (2005). Привитые сополимеры стирола/бутадиена, хотя и недоступны коммерчески, но могут быть получены в соответствии с положениями работы A. F. Halasa, *Journal of Polymer Science* (Polymer Chemistry Edition), Volume 14, page 497 (1976). Статистические и привитые сополимеры стирола/бутадиена также можно получать в соответствии с положениями авторов Hsieh и Quirk, приведенными в абзаце, непосредственно следующем далее.

В работе Henry L. Hsieh and Roderic P. Quirk, in chapter 9 of *Anionic Polymerization Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996 обсуждают стереохимию полимеризации. На странице 197 в ней отмечается то, что полимеризация «1,3-диенов до получения гомополимеров или сополимеров (статистических или блочных) при различных долях цис-1,4-, транс-1,4- и винильной микроструктур ... зависит от противоиона, растворителя, концентрации концевых групп цепи, концентрации мономеров, температуры и присутствия добавок в виде оснований Льюиса». Как продемонстрировано в таблице 9.5 на странице 211, полярные растворители вносят свой вклад в получение полибутадиенов с высоким уровнем содержания винильных или 1,2-звеньев, при этом наименьший уровень содержания 1,2-звеньев составляет 41% для диоксана в качестве полярного растворителя и цезия в качестве противоиона, а наибольший - равен 92% для тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве полярного растворителя и лития в качестве противоиона. В разделе E (страницы 217-222) и таблице 9.9 (страница 217) освещено влияние на уровень содержания винила температуры и основания Льюиса, при этом более низкие температуры (например, 5°C) являются более благоприятными для высокого уровня содержания винила в сопоставлении с высокими температурами (например, 70°C), а определенные основания, такие как биспиперидиноэтан (ДИПИП), приводят к получению уровней содержания винила, достигающих вплоть до 99,99% при 5°C. Используя руководство, предоставленное авторами Hsieh и Quirk, который полностью включен в настоящий документ в качестве ссылки, специалист в соответствующей области техники без излишнего экспериментирования сможет получить сополимеры бутадиена/алкенилароматического мономера, характеризующиеся уровнем требуемого содержания винила или 1,2-бутадиена.

В работе J. F. Henderson and M. Szwarc, *Journal of Polymer Science* (D, Macromolecular Review), Volume 3, page 317 (1968), который полностью включен в настоящий документ в качестве ссылки описывает то, что для получения полибутадиена, характеризующегося контролируемой микроструктурой и молекулярной массой, может быть использован механизм анионной полимеризации. В ней отмечается то, что при надлежащем выборе полярных модификаторов уровень содержания 1,2-изомера в

полибутадиене можно варьировать в диапазоне от всего лишь 10% до почти что 100%. Анионная полимеризация также демонстрирует потенциал по присоединению полистирольного блока до получения стирол-бутадиенового блок-сополимера (СБС).

Несмотря на возможную предпочтительность анионной полимеризации в сопоставлении с другими способами получения требуемого высокого процентного содержания винильной микроструктуры специалист в соответствующей области техники должен понимать то, что такие другие способы также могут быть использованы. Смотрите, например, работы Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *J. Polym. Sci. A-2*, **9**, 43-57 (1971), J. Zymona, E. Santte, H. Harwood, *Macromolecules*, **6**, 129-133 (1973) и H. Ashitaka, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **21**, 1853-1860 (1983) для ознакомления с положениями по получению полибутадиена с высоким уровнем содержания винила в результате проведения координационной полимеризации.

Предпочтительные бромированные сополимеры бутадиена/винилароматического мономера являются полностью бромированными или почти полностью бромированными. Термин «полностью бромированный» в соответствии с использованием при ссылке на такие сополимеры обозначает то, что двойные связи или ненасыщенность, присутствующие в бутадиеновом фрагменте перед проведением бромирования, являются полностью бромированными. Несмотря на то, что частично бромированный бутадиеновый сополимер может быть более термостойким в сопоставлении с полностью бромированным вариантом того же самого бутадиенового сополимера, такая повышенная термостойкость обходится недешево.

При увеличении количества не вступивших в реакцию двойных связей в бутадиеновом сополимере некоторое количество двойных связей, по-видимому, приводит к образованию сшитых фрагментов, в особенности, в случае перемешивания бромированного бутадиенового сополимера с винилароматическим полимером, таким как полистирол. Сшитые фрагменты нежелательны, поскольку в результате они могут привести к увеличению количества оборудования, используемого в способе экструдирования, и в получающихся в результате продуктах имеют вид нерастворимого геля. Гель может привести к получению одного или нескольких ухудшенных физических свойств, пониженных поверхностных или оптических свойств или повышенной эффективности окрашивания. При преобразовании таких смесей в конструкции из пеноматериала сшитые фрагменты имеют тенденцию к неблагоприятному воздействию на пенообразование, что приводит к формированию неоднородных конструкций из пеноматериала.

По мере увеличения молекулярной массы бутадиенового сополимера смеси бромированного бутадиенового сополимера и винилароматических или алкенилароматических полимера (либо незамещенного, либо замещенного) или сополимера, такого как, соответственно, полистирол, поли(альфа-метил)стирол или сополимер стирола/акрилонитрила, демонстрируют незначительное, если вообще хоть какое-либо, увеличение размера доменов бромированного бутадиенового сополимера. В порядке противопоставления можно сказать то, что размер доменов бромированного бутадиенового гомополимера увеличивается по мере увеличения молекулярной массы в смесях, в которых гомополимер замещают равным количеством бромированного сополимера, а смеси подвергают воздействию тех же самых условий перемешивания. Размер домена, превышающий 10 микрон (мкм), может оказаться препятствием для определенных областей применения таких смесей, таких как преобразование смесей в пенополимер. В то же самое время также

представляется и то, что увеличенный размер домена бромированного бутадиенового сополимера приводит к уменьшению площади поверхности бромированного бутадиенового сополимера и понижению его эффективности в качестве пламегасящей добавки. Как таковой, предпочтителен размер домена, меньший ($<$) 10 мкм, при этом в особенности предпочтительным является размер домена, меньший или равный ($\leq$) 5 мкм.

Смеси бромированного бутадиенового сополимера и винилароматического или алкенилароматического полимеров (в том числе алкенилароматических гомополимеров, алкенилароматических сополимеров или смесей одного или нескольких алкенилароматических гомополимеров и/или алкенилароматических сополимеров) предпочтительно содержат пламегасящее количество бромированного бутадиенового сополимера. Пламегасящим количеством является количество, достаточное для получения формованного изделия или изделия из пеноматериала, смотря по тому, что будет подходящим, при этом уровень содержания брома находится в диапазоне от 0,1% массового до 25% массовых процентов при расчете на массу смеси. Уровень содержания брома, меньший 0,1%, не приводит к получению приемлемых характеристик пламегашения. Несмотря на возможность получения уровней содержания брома, превышающих 25%, стоимость бромированного сополимера, достаточного для соответствия такому уровню содержания брома, делает продукт нерентабельным, а также может быть оказано и неблагоприятное воздействие на его физические свойства.

Смеси бромированного бутадиенового сополимера и винилароматического или алкенилароматического полимера предпочтительно содержат и другие добавки, выбираемые из группы, состоящей из пламегасящих добавок, вспомогательных веществ для антипиренов, термостабилизаторов, стабилизаторов ультрафиолетового излучения, зародышеобразователей, антиоксидантов, пенообразователей, акцепторов кислоты и красителей.

Бромированный сополимер бутадиена/винилароматического мономера предпочтительно представляет собой Br-СБС. СБС перед проведением бромирования может быть любым представителем, выбираемым из двухблочного сополимера (например, стирол-бутадиенового), трехблочного сополимера (например, стирол/бутадиен/стирольного или СБС), четырехблочного сополимера (например, стирол/бутадиен/стирол/бутадиенового или СБСБ) или многоблочного сополимера (например, стирол/бутадиен/стирол/бутадиен/стирольного или СБСБС). СБС можно получать по любому способу, известному на современном уровне техники, включающему статистическую полимеризацию, при этом предпочтительным является получение по механизму последовательной анионной полимеризации или реакций сочетания. Из того, что было описано ранее, в особенности предпочтительными являются бромированные трехблочные сополимеры, такие как блок-сополимеры СБС.

Несмотря на предпочтительность Br-СБС бромированным сополимером бутадиена/винилароматического мономера также могут являться статистический сополимер, полученный по механизму обычной свободно-радикальной полимеризации или в результате модифицирований анионной полимеризации (таких как использование полярных модификаторов), или привитой сополимер, полученный в результате прививки, например, заполимеризованного стирольного мономера на основную цепь ПБ. В работе Henry L. Hsieh and Roderic P. Quirk, in chapter 15 (pp. 407-408) of Anionic Polymerization Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996 обсуждают рандомизацию сополимеризации. В главе 14 (страница 372) той

же самой ссылки авторы Hsieh и Quirk обсуждают прививку в результате проведения реакций металлирования.

В случае перемешивания Br-СБС или других бромированных бутадиеновых сополимеров с алкенилароматическим полимером или сополимером, такими как полистирол, диспергируемость Br-СБС в алкенилароматическом полимере или сополимере будет варьироваться в зависимости от уровня содержания стирольного блока в бромированном бутадиеновом сополимере (например, Br-СБС) перед проведением бромирования. В рамках общего правила при использовании СБС в качестве примера можно сказать то, что для улучшения диспергируемости Br-СБС в алкенилароматическом (со)полимере требуется уровень содержания стирольного блока, равный, по меньшей мере, ($\geq$) величине в диапазоне от 10 до 15 массовых процентов (% (мас.)), предпочтительно, по меньшей мере, 30% (мас.), в расчете на массу небромированного СБС. При увеличении уровня содержания стирольного блока смеси, например, Br-СБС и полистирола становятся более совместимыми и при уровне содержания стирольного блока $\geq 80\%$ (мас.) в блок-сополимере перед проведением бромирования имеют тенденцию к тому, чтобы считаться смешиваемыми.

Сополимеры, подходящие для использования при получении бромированных сополимеров настоящего изобретения, содержат заполимеризованные в них бутадиеновый фрагмент и фрагмент винилароматического мономера. Винилароматический фрагмент предпочтительно составляет от 5 до 90% массовых сополимера при расчете на массу сополимера. Винилароматический фрагмент предпочтительно выбирают из группы, состоящей из стирола, альфа-метилстирола, пара-метилстирола и их смесей.

Бромированные сополимеры (Br-СБС, а также Br-ст.-СБ и Br-пр.-СБ) перед проведением бромирования обладают следующими ключевыми свойствами: среднемолекулярная масса (M_w) в диапазоне от 1000 до 200000, предпочтительно от 2000 до 100000, более предпочтительно от 5000 до 100000, а еще более предпочтительно, по меньшей мере, с точки зрения коммерческой доступности, от 50000 до 100000; уровень содержания заполимеризованного винилароматического мономера, равный, по меньшей мере, 5% (мас.), предпочтительно находящийся в диапазоне от 5% (мас.) до 90% (мас.), при расчете на массу блок-сополимера; и описанный ранее измеримый уровень содержания 1,2-изомера.

Аналитические методики

Термогравиметрический анализ (ТГА) для образца, имеющего номинальную массу 10 миллиграммов (мг), проводят при помощи прибора TA Instruments Hi-Res TGA 2950 с использованием потока газообразного азота 60 миллилитров в минуту (мл/мин) и при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне от комнатной температуры (номинально 25°C) до 600°C . В данном способе получают температуру, при которой образец претерпевает кумулятивную потерю массы в 5% при расчете на начальную или исходную массу образца.

Молекулярную массу определяют по методу гелепроникающей хроматографии (ГПХ) при использовании жидкостного хроматографа Agilent 1100 series, снабженного двумя соединенными последовательно колонками Polymer Laboratories PLgel 5 micrometer Mixed-C и детектором показателя преломления Agilent G1362A. В качестве элюента используют тетрагидрофуран (ТГФ), протекающий при скорости течения 1 мл/мин и нагретый до температуры 35°C . Молекулярные массы приводят в выражении относительно полибутадиеновых стандартов.

Для определения процентного содержания остаточных двойных связей, уровня

содержания заполимеризованного стирольного мономера и уровня содержания 1,2-изомера используют спектроскопию протонного ядерного магнитного резонанса (п-ЯМР), проводя сопоставление проинтегрированных площадей сигналов, обусловленных соответствующими протонами (сигналы протонов остаточных двойных связей находятся в диапазоне от 4,8 до 6 м. д.) (по отношению к тетраметилсилану (ТМС)), сигналы стирольных ароматических протонов находятся в диапазоне 6,2-7,6 м.д., а сигналы протонов бромированного полибутадиена находятся в диапазоне от 3,0 до 4,8 м.д.). В качестве устройства для анализа по методу ЯМР можно использовать ЯМР-спектрометр Varian INOVA™ 300, функционирующий при времени задержки 30 секунд в целях доведения релаксации протонов до максимума для количественного интегрирования. В качестве растворителя для Br-СБС используют дейтерохлороформ (хлороформ-d), а в качестве растворителя для Br-ПБ используют d5-пиридин.

Полимерные смеси получают с использованием смесителя Naake вместимостью 50 мл при установке температуры на 180°C, скорости перемешивания на 40 оборотов в минуту (об./мин) и времени перемешивания на 8 мин.

Методика получения образца

Смеси винилароматической смолы - либо полистирола общего назначения (ПСОН, STYRON™ 168, The Dow Chemical Company), либо описанной далее стирол/акрилонитрильной (SAN) смолы - и либо Br-ПБ, либо Br-СБС получают при использовании аппарата Naake RHEOCORD™ 90, который имеет контроллер Naake 24124 и присоединенную смесительную емкость Rheomix 800, имеющую валковые лопастные перемешивающие устройства. Каждая партия или смесь в совокупности содержит 50 граммов (г) смолы и добавки. Емкость нагревают до 180°C и при низкой скорости (меньшей 40 оборотов в минуту (об./мин)) в емкость добавляют смолы. После расплавления части винилароматической смолы для облегчения перемешивания в расплаве скорость перемешивания увеличивают до 40 об/мин и перемешивание продолжают в течение 8 минут (мин). В случае введения в смесь добавки, такой как оловоорганический карбоксилатный стабилизатор, ее перемешивают с бромированной смолой перед проведением перемешивания последней с винилароматической смолой.

Формование образцов-пластинок

Затвердевшие расплавленные смеси, полученные так, как описывалось ранее, перед формованием измельчают при использовании лабораторной дробилки Wiley и сита с размером отверстий 3 миллиметра (мм). От 25 до 27 г аликвот измельченного материала подвергают прямому прессованию до получения пластинок с размерами 100 мм × 100 мм × 1,5 мм при использовании гидравлического плиточного пресса Pasadena (Model # BL444-C-6M2-DX2357), функционирующего при заданной температуре 180°C и времени приложения давления 5 мин и приложенным давлением 25000 фунтов на один квадратный дюйм (фунт/дюйм²) (172 мегапаскаля (МПа)). При разрезании формованных пластинок на полосы, предназначенные для проведения испытаний для определения предельного кислородного индекса (ПКИ) и воспламеняемости FR-7, используют небольшую ленточную пилу.

Получение пеноматериалов

В рамках стадии, предшествующей получению пенополимера, получают концентрат в виде 10% (мас.) бромированного полимера (либо Br-ПБ, либо Br-СБС) в винилароматическом полимере (либо ПСОН, либо SAN) при расчете на массу концентрата. В рамках начальной стадии порошкообразный оловоорганический

карбоксилатный стабилизатор (например, THERMCHEK™ 832, коммерчески доступный в компании Ferro Corporation) или жидкий оловоорганический карбоксилатный стабилизатор (THERMCHEK™ 835, коммерчески доступный в компании Ferro Corporation) перемешивают с бромированным полимером при загрузке
 5 величиной в 2% (мас.) при расчете на массу смеси. Смесь добавляют в порошковый питатель. Смесь в расплаве перемешивают с винилароматической смолой при использовании двухшнекового экструдера Naake RHEOCORD™ 90, снабженного
 10 экструзионной головкой для получения прядей. Экструдер имеет три температурные зоны, функционирующие при заданных температурах 135°C, 170°C и 180°C, и характеризуется заданной температурой экструзионной головки 180°C. Экструдированные пряди охлаждают в водной ванне и режут на гранулы с длиной, равной приблизительно 5 мм, при использовании лабораторного гранулятора
 15 марки YELLOW JACKET™.

Гранулы превращают в пеноматериал при использовании включенного последовательно 25-миллиметрового одношнекового экструдера, снабженного тремя зонами нагрева, секцией перемешивания пенообразователя, секцией
 20 охладителей и регулируемой щелевой головкой на 1,5 мм. Три зоны нагрева функционируют при заданных температурах 115°C, 150°C и 180°C, а зона перемешивания функционирует при заданной температуре 200°C. В секцию перемешивания пенообразователя при использовании двух различных шприцевых насосов RUSKA™ (Chandler Engineering Co.) подают пенообразователь (4,5 массовых
 25 частей (м. ч.) диоксида углерода в присутствии или в отсутствие 0,5 м. ч. воды, при этом в обоих случаях м. ч. базируется на 100 м. ч. объединенной массы бромированной смолы и винилароматической смолы). Гранулы концентрата и гранулы смолы винилароматического полимера (например, ПСОН) в сухом состоянии перемешивают друг с другом и с 0,05% (мас.) стеарата бария в качестве смазки для
 30 шнека при расчете на массу сухой смеси. Количества гранул концентрата варьируют в зависимости от количеств гранул смолы винилароматического полимера в целях достижения требуемого уровня содержания бромированного полимера в сухой смеси. Сухую смесь добавляют в питательный бункер экструдера и подают в экструдер при
 35 расходе 2,3 килограмма в час (кг/час). Давление в секции перемешивания выдерживают большим 1500 фунт/дюйм² (10,4 МПа) для получения полимерного геля, характеризующегося однородностью перемешивания винилароматического полимера и пенообразователя, и содействия формированию пеноматериала с однородным
 40 поперечным сечением. Охладители уменьшают температуру вспениваемого геля до величины в диапазоне от 120°C до 130°C, предпочтительно от 128°C до 129°C. Диаметр отверстия экструзионной головки регулируют для выдерживания на экструзионной головке противодействия, равного, по меньшей мере, 1000 фунт/дюйм² (6,9 МПа). По мере того, как вспениваемый гель покидает экструзионную
 45 головку, он вспенивается до получения пеноматериала. Пеноматериал извлекают при использовании обычных методик.

В то время, как в предшествующей методике получения пеноматериала в качестве пенообразователя используют диоксид углерода, необязательно в комбинации с
 50 водой, выбор пенообразователя не является критическим моментом, и для получения пенополимера могут быть использованы любые обычные пенообразователи или смесь пенообразователей, известные специалистам в соответствующей области техники. В дополнение к этому, несмотря на то, что упомянутая методика иллюстрирует способ получения экструдированного пеноматериала, специалист в соответствующей области

техники сможет модифицировать вышеупомянутую методику для получения пеноматериала, образованного из вспененных полимерных гранул, в результате использования обычной технологии, такой как с применением экструзионной головки для получения пряжей вместо экструзионной головки для вспенивания, такой как

5 щелевая экструзионная головка, при получении экструдированных пряжей вспениваемого полимера, гранулирования пряжей, размещения гранул в форме и нагревания гранул для активирования поро- или пенообразователя и придания, по меньшей мере, поверхностным частям гранул достаточной клейкости для того, чтобы

10 вспенивание гранул или бисерин привело бы образованию целостного изделия.

ПКИ

Испытание для определения ПКИ проводят в соответствии с модифицированным вариантом испытания American Society for Testing and Materials (ASTM) Test D 2863. В

15 случае сплошных образцов модифицирование включает использование образцов, отрезанных от формованных пластинок, которые имеют размеры 100 мм × 6,5 мм × 1,5 мм. В случае образцов пеноматериалов модифицирование включает использование экструзионной головки для получения пряжей пеноматериала, позволяющей получать стержень пеноматериала, который имеет в окружности 5 мм, и

20 резку стержня на длины по 150 мм.

FP-7

В работе Alvin R. Ingram, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 8 (1964), p. 2485-95 описывают данное маломасштабное испытание на «стойкость к воспламенению», обозначаемое «FP-7» для целей данной заявки, и на странице 2486 демонстрируют

25 аппарат. Аппарат функционирует, осуществляя автоматическое перемещение источника воспламенения в виде микрогорелки под первыми 6 мм образца пеноматериала или образца-пластинки, смотря по тому, что будет подходящим, воздействие пламенем от источника на образец в течение периода времени

30 продолжительностью в 3 секунды, удаление источника воспламенения и автоматический запуск таймера. Оператор отключает таймер тогда, когда произойдет гашение пламени. Значение FP-7 для образца представляет собой среднее значение для шести различных образцов для испытаний от одной пластинки или одного стержня пеноматериала, смотря по тому, что будет подходящим.

Плотность образца пеноматериала определяют в соответствии с документом ASTM D3575-93, Suffix W, Method A (по линейному обмеру образца (10-сантиметровое (см) поперечное сечение, которое отрезают от пеноматериала) определяют объем

40 пеноматериала, образец взвешивают, и в соответствии с документом ASTM D3576 рассчитывают кажущуюся плотность (массу, приходящуюся на единицу объема) и размер ячейки пеноматериала).

Следующие далее примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но не ограничивают его. Все части и процентные содержания рассчитываются исходя из массы, если только не будет указано другого. Все температуры представлены в

45 градусах Цельсия (°C). Примеры (пр.) настоящего изобретения обозначены арабскими цифрами, а сравнительные примеры (ср. пр.) обозначены заглавными буквами алфавита.

Получение ПБ

ПБ получают анионной полимеризацией при использовании стеклянного полимеризацией реактора, имеющего внутренний объем 1200 миллилитров (мл). Все операции проводят в атмосфере азота при давлении 30 фунтах на один квадратный

50 дюйм (фунт/дюйм²) (207 килопаскалей (кПа)). Молекулярную массу полимера

регулируют, используя соотношение между молями мономера бутадиена и молями инициатора втор-бутиллития (втор-BuLi), а уровень содержания 1,2-изомера регулируют в результате выбора и добавления полярных добавок.

Последовательно в реактор сначала добавляют сухой растворитель (например, циклогексан), после этого впрыскивают раствор инициатора и в случае использования полярной добавки ее добавляют шприцом. Затем при использовании резервуара с дробью из нержавеющей стали в реактор переводят мономер бутадиена.

Полимеризации, проводимые в отсутствие полярной добавки, продолжаются в течение 2 часов при заданной температуре 40°C и приводят к получению уровня содержания 1,2-изомера 10%. В случае полимеризации в присутствии полярной добавки используют то же самое время полимеризации, но заданную температуру уменьшают до комнатной температуры (номинально 25°C). Полярными добавками и их обычным количеством в соотношении с количеством молей инициатора втор-BuLi являются дипиперидиноэтан (ДИПИП, диапазон молярных соотношений ДИПИП/Li-содержащий инициатор от 2:1 до 4:1), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА, диапазон от 1:1 до 6:1), тетрагидрофуран (ТГФ, диапазон от 16:1 до 100:1, в зависимости от требуемого уровня содержания 1,2-изомера) и дитетрагидрофурфурилпропан (ДТГФП, 8:1). Приведенная далее таблица 1 суммарно представляет данные в отношении полярной добавки (в случае использования таковой), % 1,2-изомера, % (мас.) запolyмеризованного стирольного фрагмента (там, где это будет уместно), типа полимера (тогда, когда полимер будет отличен от ПБ), M_n полимера и M_w полимера.

Полимеризацию завершают в результате добавления яда для инициатора, такого как обескислороженный 2-пропанол; получающиеся в результате ПБ выделяют в результате высаживания в 2-пропанол; ПБ отделяют от 2-пропанола в результате фильтрования; а фильтраты в течение ночи высушивают в вакуумном сушильном шкафу, функционирующем при заданной температуре 50°C.

В проиллюстрированной методике получение ПБ, обозначенного как ПБ-4, инициируют в результате добавления в реактор следующих компонентов: 700 мл сухого циклогексана; дипиперидиноэтан (ДИПИП, 5,70 г, 0,029 моль) в качестве полярного соединения и раствор инициатора втор-BuLi (раствор в циклогексане с (молярной) концентрацией 1,6 моль/л, 4,5 мл, 0,0072 моль); и мономер бутадиен (43,5 г, 0,81 моль). После обеспечения прохождения полимеризации в течение 2 часов при комнатной температуре полимеризацию завершают в результате добавления к содержимому реактора 2 мл обескислороженного 2-пропанола. Содержимое реактора концентрируют до объема 150 мл при использовании роторного испарителя. ПБ из концентрированного содержимого выделяют в результате высаживания в 500 мл 2-пропанола. Осадок извлекают и высушивают так, как подробно описывалось ранее.

Получение ПБ-4 повторяют, но соотношение между количествами мономера бутадиена и втор-BuLi варьируют для получения ПБ-5 и ПБ-6. Подобным же образом, для получения ПБ-2 и ПБ-3 вместо ДИПИП используют переменные количества ТМЭДА. Подобным же образом, для получения ПБ-7 и ПБ-8 вместо ДИПИП используют переменные количества тетрагидрофурана (ТГФ). В заключение, для получения ПБ-1 повторяют получение ПБ-4, опуская полярное соединение. ПБ-9 доступен в компании Sigma-Aldrich под номером продукта 466867. Поскольку он доступен в качестве продукта, какая-либо информация в отношении растворителя и полярного модификатора, использованных при получении продукта, отсутствует. В соответствии с этим в приведенной далее таблице 1 полярный модификатор

продемонстрирован как «неизвестный». Данные по полимерам суммарно представлены в приведенной далее таблице 1.

Получение СБС

Методику, используемую для получения ПБ, модифицируют, проводя перед началом полимеризации бутадиена полимеризацию стирольного мономера. После добавления в реактор циклогексана для перевода в реактор сухого стирольного мономера используют канюлю. Добавляют инициатор, описанный ранее, и перед тем, как последовательно добавляют полярный модификатор и мономер бутадиен, полимеризации дают возможность протекать в течение 1 часа при комнатной температуре (номинально 25°C). После добавления мономера бутадиена полимеризации дают возможность протекать еще в течение 2 часов. В случае двухблочной структуры сополимера полимеризацию завершают в результате добавления 2-пропанола так, как это было описано ранее. В случае трехблочной структуры сополимера добавляют дополнительное количество стирольного мономера и полимеризацию продолжают еще в течение часа перед завершением под действием 2-пропанола. Для получения требуемой композиции регулируют относительные массы или доли стирольного мономера и мономера бутадиена. Материалы от СБ-1 до СБ-15 и от СБС-17 до СБС-21, продемонстрированные в приведенной далее таблице I, представляют собой двухблочные или трехблочные СБС, характеризующиеся переменными процентными содержаниями 1,2-изомера, величинами % (мас.) стирола, M_n и M_w , которые получают в присутствии или в отсутствие полярного модификатора, что также продемонстрировано в приведенной далее таблице 1.

Получение статистического СБ (ст.-СБ, СБС-16)

Методику, использованную для получения СБС, модифицируют, проводя перед добавлением раствора инициатора втор-бутиллития и ТМЭДА (полярной добавки) в циклогексане добавление в реактор циклогексана, стирольного мономера и мономера бутадиена.

«СИС» обозначает трехблочный сополимер изопрена и стирола, коммерчески доступный в компании Sigma-Aldrich под номером продукта 43241-5. Полиизопрен может содержать любой изомер или все изомеры, выбираемые из 1,4-изомера, 1,2-изомера и 3,4-изомера. ЯМР-спектр для СИС предполагает то, что главным образом он содержит 1,4-изомер.

Сокращения, использованные в таблице 1, включают: «НИ» = не измеряли; «С» = статистический; «ТБ» = трехблочник; и «ДБ» = двухблочник.

Таблица 1

Идентификация образца	% 1,2-изомера	Полярный модификатор	% (мас.) стирола/тип полимера	M_n полимера	M_w полимера
ПБ-1	9	Отсутствует	Не применимо	6500	7200
ПБ-2	75	ТМЭДА	Не применимо	4500	4600
ПБ-3	80	ТМЭДА	Не применимо	41300	42600
ПБ-4	94	ДИПИП	Не применимо	5400	5500
ПБ-5	94	ДИПИП	Не применимо	49000	51000
ПБ-6	93	ДИПИП	Не применимо	4100	4200
ПБ-7	43	ТГФ	Не применимо	106000	111000
ПБ-8	61	ТГФ	Не применимо	73300	77200
ПБ-9	85	Неизвестен	Не применимо	1400	2500
СИС	НИ	Отсутствует	22/ТБ	94700	110400
СБС-1	78	ТМЭДА	32/ДБ	5300	5500
СБС-2	75	ТМЭДА	31/ДБ	33200	34500
СБС-3	93	ДИПИП	34/ДБ	5300	5500

СБС-4	92	ДИПИП	34/ДБ	21500	22500
СБС-5	72	ТМЭДА	37/ДБ	47700	50200
СБС-6	9	Отсутствует	36/ДБ	63800	65400
СБС-7	10	Отсутствует	29/ТБ	56700	60000
СБС-8	10	Отсутствует	43/ТБ	41000	43700
СБС-9	74	ТМЭДА	37/ДБ	54800	57800
СБС-10	76	ТМЭДА	36/ТБ	48000	50500
СБС-11	84	ДТГФП	35/ДБ	61000	63000
СБС-12	81	ДТГФП	41/ТБ	67000	70000
СБС-13	96	ДИПИП	47/ДБ	17400	18000
СБС-14	90	ДИПИП	62/ДБ	15600	16300
СБС-15	92	ДИПИП	82/ДБ	11800	12400
СБС-16	65	ТМЭДА	22/С	138000	208000
СБС-17	37	ДМФ	60/ДБ	15800	16300
СБС-18	88	ДИПИП	42/ДБ	32300	33900
СБС-19	43	ТГФ	43/ТБ	58000	61700
СБС-20	54	ТГФ	42/ТБ	65000	69000
СБС-21	80	ТМЭДА	35*/ДБ	43700	45600
* обозначает то, что стирольным мономером является 4-метилстирол.					

Сравнительные примеры А-В (бромирование при комнатной температуре с использованием элементарного брома)

В 2-горлую колбу объемом 500 мл добавляют раствор 5,0 граммов (г) ПБ (смотрите приведенную далее таблицу 2 по вопросу выбора ПБ) (0,0926 моль повторяющихся звеньев полибутадиена) в 100 мл хлороформа. В одно горло колбы вставляют загрузочную воронку с противодавлением вместимостью 50 мл, а в другое горло колбы вставляют холодильник вместе с осушительным патроном, заполненным наполнителем DRIERITE (безводный сульфат кальция) для защиты реакционной смеси от влаги. Колбу оборачивают алюминиевой фольгой для исключения воздействия света. В загрузочную воронку добавляют 30 мл хлороформа и 4,8 мл брома (14,8 г, 0,0926 моль). При перемешивании в течение периода времени продолжительностью в 30 минут добавляют раствор брома. Перемешивание продолжают еще в течение 30 минут времени реакции. После этого перемешивание прекращают, а содержимое колбы переводят в делительную воронку и встряхивают вместе с раствором 5 г гидросульфита натрия в 100 г дистиллированной воды. К встряхиваемому содержимому добавляют 40 мл ТГФ для облегчения фазового разделения на органический слой и водный слой. Органический слой дополнительно промывают при помощи 100 мл дистиллированной воды. Br-ПБ выделяют в результате высаживания в 5-кратном избытке (при расчете на объем раствора) метанола. Осажденный Br-ПБ отделяют в результате фильтрования и высушивают в течение ночи в вакуумном сушильном шкафу, функционирующем при заданной температуре 70°C. В ходе получения в сравнительных примерах А и В вместо инертного газа используют воздух. Данные по ТПМ, M_n и M_w суммарно представлены в приведенной далее таблице 2.

Таблица 2					
Сравнительный пример	ПБ	% 1,2-изомера	5% ТПМ для BrПБ (°C)	M_n для BrПБ	M_w для BrПБ
А	ПБ-1	9	154	6500	7200
В	ПБ-2	75	160	4600	4800

Данные, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что агрессивные условия бромирования с использованием элементарного брома в результате приводят

к получению неудовлетворительной термостойкости, о чем свидетельствует величина 5% ТПМ, меньшая 200°C вне зависимости от уровня содержания 1,2-изомера.

Сравнительный пример С

5 Сравнительные примеры А-В повторяют, замещая хлороформ метилхлоридом (MeCl_2) и используя вместо ПБ-1 или ПБ-2 СБС (СБС-5, 72% 1,2-изомера). Бромирование осуществляют при 0°C, а не при 25°C, и вместо воздуха, используемого в сравнительных примерах А-В, используют аргон. Получающийся в результате Вг-СБС характеризуется величинами 5% ТПМ 145°C, M_n 140000 и M_w 239000.

10 Сопоставление сравнительного примера В и сравнительного примера С свидетельствует о том, что комбинация а) использования СБС вместо ПБ, б) уменьшения температуры бромирования на 25°C и с) увеличения как M_n , так и M_w не позволяет улучшить термостойкость, о чем свидетельствует уменьшение величины 5% ТПМ на 15°C. Поскольку этого не может добиться комбинация, к подобным результатам должен приводить и любой один компонент из комбинации.

Сравнительный пример D

20 При использовании того же самого аппарата, что и в сравнительном примере А, к раствору 2,6 г (0,048 моль) ПБ-1 (уровень содержания 1,2-изомера 9%) в 50 мл ТГФ в течение периода времени продолжительностью в 30 минут добавляют раствор 16,1 г трибромид пиридиния (ТБП) (0,050 моль) в 20 мл ТГФ. По истечении 48 часов времени реакции побочный продукт гидробромид пиридиния (ГБП) удаляют в результате фильтрования. Получающийся в результате раствор полимера 25 перепускают через слой катионной ионообменной смолы для удаления из раствора остаточного ГБП. Вг-ПБ извлекают так же, как и в сравнительном примере А. Вг-ПБ характеризуется величинами 5% ТПМ 191°C, M_n 8100 и M_w 8600. Величина 5% ТПМ, меньшая 220°C, в особенности, меньшая 200°C, свидетельствует о том, что даже 30 мягкий бромлирующий агент не может привести к получению Вг-ПБ с низким уровнем содержания 1,2-изомера, характеризующегося требуемой термостойкостью.

Подобные, если не идентичные, результаты ожидаются от использования модифицированного способа, где в аппарате размещают как трибромид пиридиния, так и ПБ, а после этого добавляют ТГФ для получения реакционного раствора.

Сравнительный пример E

Сравнительный пример D повторяют, используя вместо ПБ-1 СИС и получая Вг-СБС, характеризующийся величинами 5% ТПМ 154°C, M_n 124000 и M_w 155000. Относительно низкая величина 5% ТПМ предполагает то, что бромированные 40 изопренсодержащие блок-сополимеры характеризуются неудовлетворительной термостойкостью, даже в случае использования мягкого бромлирующего агента, такого как трибромид пиридиния. Потенциальное объяснение неудовлетворительной термостойкости заключается в тенденции к образованию третичных бромидов во время бромирования изопренсодержащих полимеров.

Сравнительный пример F

45 Сравнительный пример А повторяют при использовании СБС-12, а не ПБ-1 и при замене хлороформа на ТГФ в качестве растворителя. Получающийся в результате Вг-СБС характеризуется величиной 5% ТПМ, равной 220°C, что представляет собой кардинальное улучшение в сопоставлении с величиной 5% ТПМ из сравнительного 50 примера А. Тем не менее, Вг-СБС приобретает коричневую окраску после высушивания в вакуумном сушильном шкафу и демонстрирует свидетельства рекомбинации радикалов при проведении анализа по методу гелъпроникающей

хроматографии (ГПХ). В дополнение к этому анализ по методу ЯМР демонстрирует то, что в Вг-СБС ТГФ присутствует в более чем 50% мольных повторяющихся звеньев полимера. Несмотря на то, что величина 5% ТПМ может быть приемлемой, присутствие ТГФ и тот факт, что полимер приобретает коричневую окраску, делают Вг-СБС непригодным для использования в качестве бромсодержащей ПГ-добавки.

Сравнительные примеры G-M (бромирование ПБ трибромидом пиридиния)

Сравнительный пример D повторяют, но при использовании ПБ, характеризующегося более высоким уровнем содержания 1,2-изомера в сопоставлении с ПБ-1. Выбор ПБ, уровень содержания 1,2-изомера, величины M_n Вг-ПБ, M_w Вг-ПБ и 5% ТПМ суммарно представлены в приведенной далее таблице 3. Уровень содержания остаточных неароматических двойных звеньев равен менее чем 5 процентам при расчете на уровень содержания неароматических двойных связей перед проведением бромирования.

Таблица 3					
№ сравнительного примера	ПБ	% 1,2-изомера	M_n для ВгПБ	M_w для ВгПБ	5% ТПМ (°C)
G	ПБ-2	75	4800	4900	215
H	ПБ-3	80	43100	44500	215
I	ПБ-4	94	5300	5400	220
J	ПБ-5	94	45700	48600	224
K	ПБ-6	93	3900	4100	217
L	ПБ-7	43	141000	160000	215
M	ПБ-8	61	93500	99700	218

Сопоставление температур 5%-ной потери массы в таблице 3 свидетельствует о том, что селективное бромирование в условиях мягкого бромирования, как и в сравнительных примерах G-M, приводит к получению значительно более стойкого бромированного полибутадиенового продукта в сопоставлении с агрессивным бромированием элементарным бромом, как в сравнительных примерах A-C. Однако, как продемонстрировано далее, бромированные бутадиеновые сополимеры, как это ни неожиданно, демонстрируют лучшую термостойкость в сопоставлении с бромированными бутадиеновыми гомополимерами.

Примеры 1-18 (бромирование стирол-бутадиенового блок-сополимера трибромидом пиридиния)

Методику сравнительных примеров G-M повторяют, но при использовании СБС вместо ПБ (при выдерживании того же самого молярного соотношения между ТБП и полибутадиеновым блоком), а методики, использованные для извлечения бромированного полимера, модифицируют, поскольку Вг-СБС характеризуются более высокой растворимостью в других растворителях, таких как толуол. После фильтрования для удаления побочного продукта гидробромида пиридиния (ГБП) к полимерному раствору для получения модифицированного полимерного раствора добавляют объем толуола, равный объему ТГФ, уже присутствующего в полимерном растворе. Модифицированный полимерный раствор промывают при помощи определенного количества водного раствора гидросульфита натрия, достаточного для нейтрализации или гашения не вступившего в реакцию ТБП, который может присутствовать в модифицированном полимерном растворе, таким образом, одновременно удаляя или устраняя оранжевую окраску, присутствующую в модифицированном полимерном растворе перед проведением промывания водным

раствором гидросульфита натрия. Вг-СБС из модифицированного раствора выделяют в результате высаживания в метаноле (объемное соотношение метанол/полимерный раствор 5/1). Осажденный Вг-СБС извлекают так же, как и в сравнительных примерах G-M. В приведенной далее таблице 4 продемонстрированы источник СБС, % 1,2-изомера, % стирольного блока и тип блока (двухблочный, трехблочный или статистический), величины M_n Вг-СБС, M_w Вг-СБС и 5% ТПМ. Уровень содержания остаточных неароматических двойных связей равен менее чем 5 процентам при расчете на уровень содержания неароматических двойных связей перед проведением бромирования.

Таблица 4						
№ примера	Источник СБС	% 1,2-изомера	% стирольного блока/тип	M_n для Вг-СБС	M_w для Вг-СБС	5% ТПМ (°C)
1	СБС-1	78	32/ДБ	5600	5800	224
2	СБС-2	75	31/ДБ	36000	37300	228
3	СБС-3	93	34/ДБ	5200	5400	225
4	СБС-4	92	34/ДБ	20600	21600	233
5	СБС-6	9	36/ДБ	103900	106200	226
6	СБС-7	10	29/ТБ	92400	97800	241
7	СБС-8	10	43/ТБ	68300	71500	239
8	СБС-5	72	37/ДБ	52300	56000	238
9	СБС-9	74	37/ДБ	62000	65000	230
10	СБС-10	76	36/ТБ	53000	55000	240
11	СБС-11	84	35/ДБ	68000	70000	231
12	СБС-12	81	41/ТБ	75000	78000	245
13	СБС-13	96	47/ДБ	16200	17100	240
14	СБС-14	90	62/ДБ	15500	16200	237
15	СБС-15	92	82/ДБ	11900	12400	236
16	СБС-17	37	60/ДБ	20100	21800	218
17	СБС-16	65	22/С	143000	183000	229
18	СБС-18	88	42/ДБ	31500	33000	241
19	СБС-19	43	43/ТБ	76000	80200	239
20	СБС-20	54	42/ТБ	81600	85100	242
21	СБС-21	80	35*/ДБ	46200	487000	228

* обозначает то, что стирольным мономером является пара-метилстирол.

Данные в таблице 4 свидетельствуют о том, что Вг-СБС характеризуется хорошей термостойкостью, о чем говорит величина 5% ТПМ, превышающая 200°C, при этом все Вг-СБС в таблице 4 характеризуются величиной 5% ТПМ, превышающей 215°C (что отмечалось ранее, как еще более предпочтительный вариант в сопоставлении с 200°C). В противоположность Вг-ПБ, которым не свойственно наличие требуемой термостойкости при низком (например, равном 9%, как в сравнительном примере D) уровне содержания 1,2-изомера, Вг-СБС демонстрируют наличие приемлемой термостойкости при том же самом уровне содержания 1,2-изомера. В дополнение к этому трехблочники Вг-СБС имеют тенденцию к демонстрации лучшей термостойкости в сопоставлении двухблочниками Вг-СБС с подобным уровнем содержания 1,2-изомера, что продемонстрировано в примере 6 и примере 7 в сопоставлении с примером 5.

Для определения уровня содержания брома в сравнительном примере J и примере 4 используют радиоактивационный анализ с облучением медленными нейтронами. Сравнительный пример J характеризуется теоретическим максимальным уровнем содержания брома, равным 75%, и измеренным так, как было описано ранее, фактическим уровнем содержания брома, равным 71%. Пример 4 характеризуется

теоретическим максимальным уровнем содержания брома, равным 66%, и фактическим уровнем содержания брома, равным 63%. В каждом случае фактический уровень бромирования равен приблизительно 95% от теоретического максимума. Данный анализ, описанный в работе Grafton D. Chase & Joseph L. Rabinowitz in «Activation Analysis», Principles of Radioisotope Methodology, Chapter 12, Section 12.5, pages 427-432, Burgess Publishing Company (1967), просто подтверждает введение брома в степени, близкой к теоретическим уровням.

Радиоактивационный анализ с облучением медленными нейтронами включает размещение образца в ядерном реакторе, в котором его подвергают воздействию нейтронов, полученных в результате расщепления ядра U-235. Во время облучения часть атомов брома, содержащихся в образце, поглощает нейтроны и становится радиоактивной. По мере распада радиоактивных изотопов брома испускается гамма-излучение, которое можно детектировать при использовании высокочистых германиевых детекторов. Количественные характеристики уровня содержания брома можно определить в результате сопоставления интенсивности гамма-излучения с характеристической энергией и соответствующей интенсивностью для известного стандарта.

Пример 22

Пример 9 повторяют, но методику модифицируют, уменьшая время реакции в два раза до 24 часов. В результате это приводит к увеличению % не вступивших в реакцию двойных связей от 2% до 9% и одновременному увеличению величины 5% ТПМ от 230°C до 232°C. Другими словами, по-видимому, более высокие уровни содержания не вступивших в реакцию двойных связей приводят к незначительному улучшению термостойкости.

Пример 23

Для получения Br-СБС в результате гомогенного бромирования с применением смеси растворителей четыреххлористый углерод/бутанол используют альтернативные методику и аппарат. Вместо аппарата и методики, подробно описанных ранее, используют следующее: в 3-горлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством и термопарой, добавляют 6 граммов (г) СБС-12 (0,067 моль повторяющихся звеньев полибутадиена) и 60 мл четыреххлористого углерода (CCl_4) и получают перемешанный раствор. После достижения перемешиваемым раствором видимой гомогенности при продолжающемся перемешивании (со скоростью 250 оборотов в минуту (об/мин)) добавляют 22 миллилитра (мл) н-бутанола и получают модифицированный перемешанный раствор, который сохраняет свой визуально гомогенный внешний вид. К перемешанному раствору (250 об/мин) в течение 20 минут добавляют 10,3 г (0,065 моль) брома и получают перемешанную реакционную смесь. Перемешанная реакционная смесь, первоначально имеющая комнатную температуру (номинально 25°C), во время добавления брома обнаруживает тепловыделение и достигает максимальной температуры 41°C. Реакционную смесь перед добавлением 50 мл водного (водн.) раствора бисульфита натрия с концентрацией 20% (мас.) (при этом % (мас.) получают при расчете на массу раствора бисульфита натрия) перемешивают еще в течение 15 часов. Перемешивание продолжают в течение 10 минут, а после этого к реакционной смеси добавляют 50 мл метилхлорида (MeCl_2). Перемешивание прекращают и реакционную смесь переводят в делительную воронку, где ее разделяют на органическую фазу и водную фазу.

Органическую фазу сначала промывают при помощи 50 мл дистиллированной

воды, а после этого при помощи 50 мл насыщенного раствора хлорида натрия (водн.). Br-СБС высаживают из промытой органической фазы в результате добавления промытой органической фазы к 5-кратному избытку метанола (при расчете на объем раствора). Br-СБС выделяют в результате фильтрования и
 5 высушивают в течение ночи в вакууме при 80°C до получения 13,7 г Br-СБС (выход при выделении 84%). Анализ по методу ^1H ЯМР для Br-СБС демонстрирует наличие 2,4% не вступивших в реакцию двойных связей, а анализ ТГА обнаруживает величину 5% ТПМ, равную 239°C.

10 Сравнительный пример N

При использовании того же самого аппарата, что и в примере 23, и модификации способа из примера 23 Br-СБС получают по способу гетерогенного бромирования. Вместо 60 мл CCl_4 добавляют только 11,3 мл CCl_4 . Раствор выглядит визуально
 15 неомогенным до и после добавления н-бутанола. Количество брома уменьшают до 9 г (0,056 моль) и добавляют в течение периода времени продолжительностью в 60 минут вместо 20 минут в примере 23. Максимальная температура во время добавления брома является той же самой, что и в примере 23. Извлечение Br-СБС, как и в примере 23, приводит к получению 8,5 граммов Br-СБС (выход при выделении 57%).

20 Анализ по методу ^1H ЯМР демонстрирует наличие 54% не вступивших в реакцию двойных связей, а анализ ТГА обнаруживает величину 5% ТПМ, равную 247°C. В дополнение к этому Br-СБС демонстрирует свидетельства сшивания во время высушивания после извлечения полимера.

25 Сравнительный пример O

Пример 23 повторяют при использовании 5 г ПБ-9 вместо 6 г СБС-12 и модифицировании методики так, как это подробно описывается далее. Гомогенный полимерный раствор получают при использовании 15,7 мл CCl_4 вместо 60 мл CCl_4 , как
 30 в примере 23. Количество н-бутанола увеличивают до 31 мл при одновременном сохранении визуально гомогенного раствора. Количество добавленного брома увеличивают до 12,5 г (0,078 моль), а время добавления брома увеличивают до 90 минут, в результате данная методика приводит к получению максимальной температуры 31°C вместо 41°C, как в примере 23. Время перемешивания перемешиваемой реакционной смеси увеличивают до 16 часов, а количества раствора бисульфита натрия и MeCl_2 увеличивают до 60 мл.

Способ извлечения модифицируют, проводя двукратное промывание органической фазы при помощи 100 мл дистиллированной воды, а после этого двукратное промывание при помощи 100 мл насыщенного раствора хлорида натрия (водн.).

40 Бромированный полимер высаживают в пятикратном избытке метанола два раза, а не один раз, как в примере 23, перед высушиванием бромированного полимера при 80°C в течение 4 часов, а не в течение ночи, как в примере 23, и получают 10,7 г Br-ПБ (выход при выделении 61%). Анализ по методу ^1H ЯМР демонстрирует наличие 41,5%
 45 не вступивших в реакцию двойных связей, а анализ ТГА обнаруживает величину 5% ТПМ, равную 225°C.

В примере 23 показано, что благодаря оптимизации условий проведения реакции с целью получения гомогенной реакционной смеси в результате непосредственного бромирования с использованием элементарного брома можно получить Br-СБС,
 50 который характеризуется термостойкостью или величиной 5% ТПМ, сопоставимыми с соответствующими характеристиками Br-СБС, полученного при использовании ТБП (например, пример 12, пример 14 или пример 19) или другого мягкого бромлирующего агента. Сравнительный пример N и сравнительный пример O свидетельствуют о том,

что бромирование элементарным бромом в гетерогенной реакционной среде приводит к получению продукта, характеризующегося неполным бромированием (то есть высокими уровнями содержания остаточных двойных связей).

Примеры 24-27 и сравнительные примеры P-R - Термостойкость смесей источников брома и полистирола

Получают смеси различных Br-СБС и смолы полистирола общего назначения (ПСОН) (STYRONTM 168, The Dow Chemical Company), каждая из которых характеризуется уровнем содержания брома 2% (мас.) при расчете на массу смеси, и их подвергают изотермическому термогравиметрическому анализу (ТГА) при 200°C. Приведенная далее таблица 5 суммарно представляет данные по Br-СБС, % 1,2-изомера, % стирола, типу СБС (двухблочник или трехблочник), времени до начала разложения и времени до достижения максимальной скорости потери массы для образцов, подвергнутых ТГА при 200°C. Из диаграммы для ТГА определяют время, при котором начинается быстрая потеря массы, которое обозначают «временем до начала разложения». При использовании производной той же самой кривой на диаграмме получают «время до достижения максимальной скорости потери массы», которым обозначают время, соответствующее моменту, когда кривая, представляющая производную, достигает своего максимального значения.

Таблица 5					
Пример/ Сравнительный пример	Br-СБС	% 1,2	% стирольного блока/тип	Время до начала разложения (мин)	Время до достижения максимальной скорости потери массы (мин)
P	Пример 5	9	36/ДБ	0	1,3
Q	Пример 6	10	29/ТБ	0	0,7
R	Пример 16	37	60/ДБ	7,4	9,0
24	Пример 4	92	34/ДБ	42,5	52,6
25	Пример 18	88	42/ДБ	43,1	52,9
26	Пример 8	72	37/ДБ	20,5	25,7
27	Пример 9	74	37/ДБ	19,7	26,7

Данные в таблице 5 свидетельствуют о том, что с точки зрения термостойкости смесей бромированных сополимеров и полистирола предпочтительным является уровень содержания 1,2, больший 50%.

Примеры 28-50 и сравнительные примеры S-AC - Испытание на возгораемость для формованных смесей

Получают смеси различных количеств определенных Br-СБС и того же самого ПСОН, что и в приведенном ранее примере 24, или смолы SAN-1 (смолы сополимера SAN, характеризующейся уровнем содержания акрилонитрила 30% (мас.), коммерчески доступной в компании Dow под торговым обозначением TYRILTM 125) или смолы SAN-2 (экспериментальной смолой SAN, характеризующейся уровнем содержания акрилонитрила 15,8% (мас.) в расчете на совокупную массу сополимера SAN, молекулярной массой 118000 и полидисперсностью 2,2), которые подвергают испытаниям для определения ПКИ и FP-7. Примеры 36-50 отличаются от примеров 28-35 тем, что в них в качестве стабилизатора при расчете на массу смеси содержится 0,5% (мас.) THERMCHEKTM 832, коммерчески доступного в компании Ferro Corporation. В приведенной далее таблице 6 суммарно представлены результаты испытаний совместно с источником брома, % (мас.) источника брома (при расчете на массу смеси), выраженным в % (мас.) уровнем содержания брома в смеси

(при расчете на массу смеси).

Таблица 6						
Пример/ Сравни- тельный пример	Источник брома (ГБЦД или № примера)	Полимер смеси	Уровень содержа- ния источника брома (% мас.)	% Br в смеси	ПКИ (%)	FR-7 (с)
5	S	Отсутст-вует	ПСОН	0	18,0	Не применимо
	T	ГБЦД	ПСОН	1	0,8	3,4
	U	ГБЦД	ПСОН	2,5	1,9	26,8
	V	G	ПСОН	1	0,7	25
10	W	G	ПСОН	2,5	1,8	24,7
	X	H	ПСОН	1	0,7	26
	Y	H	ПСОН	2,5	1,8	26
	Z	I	ПСОН	1	0,7	25,7
	AA	I	ПСОН	2,5	1,8	27
15	AB	J	ПСОН	1	0,7	27
	AC	J	ПСОН	2,5	1,8	27
	28	1	ПСОН	1,5	0,9	22,7
	29	1	ПСОН	4	2,5	25,7
	30	2	ПСОН	1,5	0,9	23,3
	31	2	ПСОН	4	2,5	23,6
20	32	3	ПСОН	1,5	0,9	26,2
	33	3	ПСОН	4	2,5	26,2
	34	4	ПСОН	1,5	0,9	26,2
	35	4	ПСОН	4	2,5	26,2
	36	8	ПСОН	3,2	2	24,8
25	37	8	SAN 1	3,2	2	24,5
	38	8	SAN 2	3,2	2	27,5
	39	9	ПСОН	3,2	2	25,3
	40	9	SAN 2	3,2	2	28
	41	10	ПСОН	3,2	2	24,5
30	42	11	ПСОН	3,2	2	24,3
	43	11	SAN 2	3,2	2	25,0
	44	12	ПСОН	3,3	2	24,0
	45	12	SAN 2	3,3	2	25,0
	46	13	ПСОН	1,4	0,8	22,5
35	47	13	ПСОН	3,2	1,9	24,3
	48	15	ПСОН	5,7	1,9	24,0
	49	17	ПСОН	3,0	2,0	23,7
	50	17	SAN 2	3,0	2,0	26,0

Данные, представленные в таблице 6, свидетельствуют о том, что смеси винилароматического полимера, либо ПСОН, либо SAN, и Br-ПБ или Br-СБС демонстрируют показатели характеристик возгораемости (ПКИ и FR-7), сопоставимые с соответствующими параметрами для смесей ПСОН и ГБЦД (сравнительный пример T и сравнительный пример U). Данные свидетельствуют о том, что бромированные сополимеры и бромированные гомополимеры демонстрируют пригодность в качестве антипиренов для стирольных полимеров. Данные также свидетельствуют о том, что присутствие стабилизатора не оказывает негативного влияния на характеристики возгораемости смесей. В частности, данные по характеристикам возгораемости предполагают то, что бромированные сополимеры демонстрируют надлежащую степень диспергирования в ПСОН или SAN, оба из которых используются в качестве матричных полимеров в примерах, продемонстрированных в таблице 6. Специалисты в соответствующей области техники должны понимать то, что для подтверждения диспергирования бромированного сополимера в матричном сополимере могут быть

использованы различные методики, такие как просвечивающая электронная микроскопия, в случае потребности такого подтверждения.

Примеры 51-56 и сравнительные примеры AD-АН - Свойства пеноматериалов, полученных с использованием источников брома

При использовании подробно описанной ранее методики получения пеноматериала, получают продемонстрированную в приведенной далее таблице 7 серию винилароматических пенополимеров на основе смесей либо того же самого ПСОН, что и в таблице 6, либо SAN-2 (также продемонстрированного в таблице 6) и источника брома (ГБЦД, сравнительный пример или пример).

Пеноматериалы оценивают по характеристикам ПКИ, FP-7 и плотности. Результаты оценки суммарно представлены в приведенной далее таблице 7.

Таблица 7						
Пример/ Сравни- тельный пример	Пример для ВгПБ	ПСОН или SAN	% Вг в пеноматериале	ПКИ (%)	FP-7 (с)	Плотность пено- материала (кг/м ³)
AD	ГБЦД	ПСОН	2,0	28,5	0,2	41,4
AE	ГБЦД	ПСОН	2,0	28,0	0,1	40,4
AF	ГБЦД	SAN 2	1,8	30,0	0,8	34,7
AG	Сравнительный пример К	ПСОН	0,8	27,5	4,7	39,2
АН	Сравнительный пример К	ПСОН	2,0	29,0	0,6	37,7
51	Пример 13	ПСОН	0,8	27,5	2,7	38,2
52	Пример 13	ПСОН	2,0	31,5	0,2	39,2
53	Пример 9	ПСОН	0,8	28,0	0,8	41,6
54	Пример 9	ПСОН	2,0	30,0	0,0	43,2
55	Пример 9	SAN 2	0,95	28,8	2,6	35,3
56	Пример 9	SAN 2	1,9	29,8	0,7	35,5

Данные, представленные в таблице 7, предполагают то, что при эквивалентных уровнях содержания брома бромированные сополимеры (например, пример 52 и пример 54) являются, по меньшей мере, настолько же, если не более эффективными, что и ГБЦД (например, сравнительный пример AD и сравнительный пример AE).

Примеры 57-64 и сравнительные примеры AI-AK - Свойства экструдированных пенополистиролов, содержащих источники брома

Серию материалов экструдированных пенополистиролов получают при использовании аппарата, снабженного (двухдюймовым (5,1 сантиметра (см)) одношнековым экструдером, оснащенный шелевой экструзионной головкой, (снабженным 25-киловаттным (кВт) приводом и характеризующимся соотношением между длиной и диаметром (L/D) 26:1), более крупномасштабного в сопоставлении с тем, что использовали для примеров 51-56 и сравнительных примеров AD-АН. Экструдер функционирует при следующих заданных температурах: зона питания=135°C; зона расплава=175°C; и зона перемешивания=200°C. Использование более крупномасштабного аппарата требует внесения определенных модификаций в способ, использованный для получения пеноматериалов в примерах 51-56 и сравнительных примерах AD-АН.

Скорость подачи смеси гранул концентрата и ПСОН увеличивают от скорости подачи 2,3 килограмма в час, использованной при получении пеноматериалов в примерах 51-56, до 60 килограммов в час. Использованным пенообразователем является тот, который указан в приведенной далее таблице 8 (комбинация диоксида

углерода, изобутана и для некоторых пеноматериалов воды вместо диоксида углерода, в присутствии или в отсутствие воды, как в примерах 51-56).

По мере того, как вспениваемый гель покидает щелевую головку и поступает в зону пониженного давления (атмосферного давления), гель вспенивается до получения пеноматериала, который предпочтительно образуется или формируется между параллельными формирующими пластинами. При желании получения подобных результатов можно добиться при использовании вместо щелевой экструзионной головки экструзионной головки, снабженной пластиной для экструзионной головки, в которой предусматриваются несколько щелей, несколько отверстий или и щелей, и отверстий.

Полистирольная (PS) смола, использованная для получения пеноматериалов, представляет собой смесь двух смол полистиролов общего назначения (ПСОН) (STYRON™ 640 и STYRON™ 680, The Dow Chemical Company), имеющих средневзвешенную молекулярную массу (M_w), равную 158000 граммов на моль (г/моль), согласно определению размеров по методу эксклюзионной хроматографии. Каждый пример или сравнительный пример включает 100 массовых частей смолы ПС. Сравнительные примеры AI-AK включают 2,5 ррн компактизированной формы ГБЦД (SAYTEX™ HP-900G, коммерчески доступной в компании Albemarle Corp.), в то время как примеры 57-64 включают переменные количества Вг-СБС из примера 11 или Вг-СБС из примера 12, что продемонстрировано в приведенной далее таблице 8.

Примеры 57-64 и сравнительные примеры AI-AJ в качестве пенообразователей включают переменные количества диоксида углерода и изобутана, что продемонстрировано в таблице 8. Сравнительный пример АК включает определенное количество диоксида углерода и нормального пентана (н-пентана), что продемонстрировано в таблице 8. Примеры 61-64 и сравнительный пример AI также включают 0,25 ррн воды в качестве совместного пенообразователя.

Вспениваемый гель для каждого примера, выбираемого из примеров 57-64 и сравнительных примеров AI-AK, содержит следующие добавки: стеарат бария в количестве 0,15 массовой части при расчете на сто массовых частей (pph) смолы ПСОН; 0,2 ррн полиэтилена (DOWLEX™ 2107, The Dow Chemical Company); 0,2 ррн концентрата медного голубого фталоцианинового пигмента в полистироле в качестве красителя; 0-0,15 ррн оловоорганического стабилизатора (THERMOLITE™ 400, Arkema Inc.); и 0,1 ррн четырехнатриевой соли пироглосфорной кислоты. Сравнительные примеры AI-AK не включают оловоорганического стабилизатора. Все примеры, выбираемые из примера 57, примера 58 и серии примеров пример 60 - пример 64, включают 0,12 ррн оловоорганического стабилизатора. Пример 59 включает 0,07 ррн оловоорганического стабилизатора. В дополнение к этому примеры 59-60 и сравнительный пример АК включают 0,1 ррн поли-1,4-диизопропилбензола (чешуйки ССРІВ, Degussa) в качестве синергиста антипирена.

Вместо радиоактивационного анализа с облучением медленными нейтронами, как при определении уровня содержания брома в примере 4, уровень содержания брома в пеноматериале определяют при использовании рентгенофлуоресцентного анализатора Oxford Lab X1005. Образец пеноматериала подвергают воздействию рентгеновского излучения от радиоактивного кадмиевого источника. Рентгеновское излучение возбуждает бром, содержащийся в образце, и в результате приводит к испусканию рентгеновского излучения, которое соответствует бром. Измерение интенсивности испускаемого рентгеновского излучения делает возможным количественное определение брома, содержащегося в образце. Уровень содержания

брома, приведенный в таблице 8, представляет собой среднюю величину для измерений, проведенных для трех образцов пеноматериалов.

Характеристики возгораемости оценивают при использовании стандартных испытаний, подробно описанных далее. Во Франции используют протокол испытаний, обозначенный как М1, где эксплуатационные характеристики измеряют в соответствии с документом French National Standard Test NF-P 92-5001/4/5. Документ NF-P 92-5001/4/5 включает испытание на длительность существования пламени, о которой говорит среднее время, протекающее от момента инициирования пламени до момента самоугасания пламени (СУ) для 30-40 инициирований пламени, при этом в сопоставлении с продолжительным временем лучше иметь более короткое время. Для успешного прохождения данной части испытания М1 время угасания, большее 2 секунд, могут иметь не более чем 10 процентов инициирований пламени. В Германии предпочитают испытание, обозначенное как В2, где высоту пламени в сантиметрах (см) измеряют в соответствии с документом Deutsches Institut für Normung (DIN) 4102. В соответствии с испытанием В2 получению оценки «Успешное прохождение» отвечают высота пламени, меньшая 15 см, и отсутствие горящих капель для каждого из пяти образцов пеноматериала.

Вертикальный размер ячеек в миллиметрах (мм) определяют так, как было продемонстрировано ранее, предел прочности при вертикальном сжатии пеноматериала в килопаскалях (кПа) определяют в соответствии с документом European Norm (EN)-826, плотность пеноматериала (килограммы на кубический метр (кг/м^3)) в воде определяют в соответствии с документом International Standards Organization (ISO) 845-95, и по истечении 30 дней после получения пеноматериала в соответствии с документом EN 8301-91 определяют теплопроводность пеноматериала в милливаттах на метр-градус Кельвина при 10°C ($\text{мВт/м}\cdot\text{К}$).

В таблице 8 суммарно представлены составы, свойства пеноматериала и характеристики, выявленные в испытании на огнестойкость. Можно видеть то, что выявленные в испытании на огнестойкость характеристики пеноматериалов, содержащих Вг-СБС, (примеры 54-61) сопоставимы с характеристиками пеноматериалов, содержащих ГБЦД, (образцы АI-АК), а в некоторых случаях и превосходят их.

Таблица 8											
Пример или сравнительный пример/композиция или свойство	57	58	59	60	61	62	63	64	AI	AJ	AK
pph ГБЦД	0	0	0	0	0	0	0	0	2,5	2,5	2,5
pph Вг-СБС из примера 11	3,0	0	0	0	0	0	0	3,0	0	0	0
pph Вг-СБС из примера 12	0	3,0	1,8	3,0	3,0	3,0	3,0	0	0	0	0
CO ₂ (pph)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,7	3,2	4	4	4,0	4,2
Изобутан (pph)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	1,4	2	0,8	0,8	0,8	0
н-пентан (pph)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
Поперечное сечение образца (см^2)	3,9	4,0	3,8	3,7	3,1	3,6	3,1	4,2	4,5	4,6	НИ*
Вертикальный размер ячеек, мм	0,09	0,13	0,19	0,19	0,18	0,19	0,21	0,24	0,43	0,4	НИ
Предел прочности при вертикальном сжатии (кПа)	632	613	568	491	468	634	624	НИ	432	382	НИ
Плотность образца (кг/м^3)	41,4	41,9	41	39,1	39,9	40,3	39,5	38,9	35,8	36	36,4
Уровень содержания Вг в пеноматериале (% (мас.))	1,8	1,7	1,01	1,6	1,8	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	1,6

Высота пламени в испытании В2 (см)	5,8	6	8	6,2	5,4	5,8	11	НИ	6,2	6,4	6,9
Время угасания в испытании М1 (с)	0,26	0,31	1,05	0,33	0,34	0,45	0,52	0,51	1,17	0,65	0,7
Процент времен угасания, больших 2 секунд, в испытании М1	0	0	13	0	0	0	7	0	25	24	9
Теплопроводность	НИ	32,2	32,7	32,5	31,9	32	30,5	32,8	32,6	32	НИ
НИ* обозначает «не измеряли».											

В примере 62 и примере 63 проводили испытание в соответствии с документом EN Fire Ignitability Test/ISO 11925-2 Class E для определения высоты пламени в сантиметрах (см). Результаты измерения высоты пламени, равные, соответственно, 6,3 см и 5,8 см, уступают 15 см и в соответствии с данным испытанием отвечают оценке «Успешное прохождение» даже несмотря на уровень содержания воспламеняющегося пенообразователя (изобутана) в них, больший 1 prph.

Данные, представленные в таблице 8, подтверждают несколько наблюдений. Во-первых, Вг-СБС, представляющие настоящее изобретение, позволяют получить приемлемые пеноматериалы в сопоставлении с теми, которые получают при использовании ГБЦД. Во-вторых, Вг-СБС настоящего изобретения функционируют в качестве эффективных пламегасящих добавок в экструдированных пенополистиролах. В-третьих, сопоставление примера 57, примера 58 и сравнительного примера АJ свидетельствует о том, что при подобном уровне содержания Вг (1,8% (мас.) для примера 57, 1,7% (мас.) для примера 58 и 1,7% (мас.) для сравнительного примера АJ) Вг-СБС обеспечивает получение намного более короткого времени угасания в испытании М1 в сопоставлении с ГБЦД для подобной высоты пламени в испытании В2.

Примеры 65-66 и сравнительный пример AL - Воспламеняемость пеноматериалов, образованных из вспениваемых гранул смесей источников брома и полистирола

В случае примера 65 в результате проведения суспензионной полимеризации стирола получают вспениваемые полистирольные гранулы, которые содержат пламегасящее количество Вг-СБС из примера 8. В перемешиваемый полимеризационный реактор, функционирующий при температуре окружающей среды (номинально 25°C), в ходе загрузки загружают 721 г воды (H₂O), 3,1 г трикальциевой соли фосфорной кислоты, 0,0775 г карбоната кальция, 0,0078 г NaHSO₃ и раствор стирольного мономера, содержащий 775 г стирольного мономера, 2,48 г дибензоилпероксида, 1,162 г трет-амилперокси-2-этилгексилкарбоната, 1,63 г дикумилпероксида, 0,217 г дивинилбензола, 0,852 г полиэтиленового воска и 5,81 г Вг-СБС из примера 8. Полимеризацию стирола инициируют в результате нагревания содержимого реактора до заданной температуры 90°C. Перед добавлением 22,4 г раствора 5%-ного поливинилового спирта в H₂O в качестве стабилизатора суспензии полимеризации при данной температуре дают возможность продолжаться в течение периода времени продолжительностью в 4,5 часа с получением, таким образом, перемешанной суспензии полистирольных гранул. Реактор закрывают и по истечении 5 минут в реактор подают 55,0 г н-пентана. Содержимое реактора нагревают до заданной температуры 115°C и в течение периода времени продолжительностью в 3 часа н-пентану дают возможность импрегнировать полистирольные гранулы. Содержимое реактора охлаждают до температуры окружающей среды и в результате фильтрования и центрифугирования импрегнированные полистирольные гранулы отделяют от содержимого реактора.

Отделенные гранулы высушивают на воздухе, таким образом, получая вспениваемые полистирольные гранулы, которые содержат пламегасящую добавку (Br-СБС из примера 8) и характеризуются узким распределением частиц по размерам при среднем размере частиц 0,79 мм и водосодержании 0,32% (мас.) при расчете на массу гранул.

При получении вспениваемых гранул из примера 66 повторяют методику, используемую для проведения примера 65, при двух изменениях. Одно изменение включает уменьшение количества трикальциевой соли фосфорной кислоты от 3,1 г до 2,48 г. Другое изменение заключается в увеличении количества Br-СБС от 5,81 г до 7,05 г. Получающиеся в результате вспениваемые полистирольные гранулы характеризуются средним размером частиц 0,83 мм и водосодержанием 0,3% (мас.) при расчете на массу гранул.

При получении вспениваемых гранул, обозначенных как сравнительный пример AL, повторяют методику из примера 65 при одном изменении. Изменение фокусируется на замене заявленного количества Br-СБС на 4,7 г ГБЦД. Получающиеся в результате вспениваемые гранулы характеризуются средним размером частиц 0,90 мм и водосодержанием 0,45% (мас.) при расчете на массу гранул.

Характеристики антипирена для вспениваемых гранул в каждом примере, выбираемом из примера 65, примера 66 и сравнительного примера AL, оценивают в соответствии с методом испытания DIN 4102. Гранулы просеивают и покрывают покрытием из 0,24% (мас.) смеси моно-, ди- и триглицеридов высших жирных кислот с длиной цепи в диапазоне от 8 до 22 атомов углерода (от C₈ до C₂₂) при расчете на массу гранул. Гранулы подвергают предварительному вспениванию в результате введения водяного пара при атмосферном давлении и высушивают в течение 24 часов при температуре 70°C. Высушенные и предварительно вспененные гранулы превращают в формованное изделие из пеноматериала, образованного из гранул, при использовании перфорированной блок-формы (50 см на 25 см на 25 см) и водяного пара низкого давления для заключительного вспенивания. Изделие вынимают из формы, разрезают на образцы для испытаний и хранят при температуре 70°C в течение периода времени продолжительностью в 24 часа перед проведением для образцов для испытаний испытания на воспламеняемость B2. Средние высоты пламени в сантиметрах (см) в испытании B2 для примера 65, примера 66 и сравнительного примера AL составляют соответственно 7,8 см, 7,2 см и 5,8 см. Эти данные свидетельствуют о том, что Br-СБС настоящего изобретения, такие как материал из примера 8, в случае использования в качестве пламегасящей добавки для пеноматериалов, образованных из вспениваемых гранул, обеспечивают получение требуемых результатов. Подобные результаты ожидаются и для других Br-СБС, которые представляют настоящее изобретение.

Формула изобретения

1. Термостойкий бромированный сополимер, при этом сополимер содержит заполимеризованные в нем бутадиеновый фрагмент и фрагмент винилароматического мономера, причем перед проведением бромирования сополимер характеризуется уровнем содержания винилароматического мономера в диапазоне от 5 до 90 мас.% в расчете на массу сополимера, уровнем содержания 1,2-изомера бутадиена, большим 0 массовых процентов при расчете на массу бутадиенового фрагмента, и средневзвешенной молекулярной массой, равной, по меньшей мере, 1000, при этом бромированный сополимер характеризуется уровнем содержания небромированных неароматических двойных связей, меньшим или равным 15% в расчете на уровень

содержания 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).

2. Бромированный сополимер по п.1, где сополимер выбирают из группы, состоящей из блок-сополимеров, статистических сополимеров или привитых сополимеров.

3. Бромированный сополимер по п.1 или 2, где перед проведением бромирования молекулярная масса сополимера равна менее, чем 200000.

4. Бромированный сополимер по любому из пп.1-2, где перед проведением бромирования молекулярная масса сополимера равна, по меньшей мере, 2000.

5. Бромированный сополимер по любому из пп.1-2, где перед проведением бромирования молекулярная масса сополимера находится в диапазоне от 2000 до 100000.

6. Бромированный сополимер по любому из пп.1-2, где перед проведением бромирования молекулярная масса сополимера находится в диапазоне от 50000 до 100000.

7. Бромированный сополимер по любому из пп.1-2, где винилароматический мономер выбирают из группы, состоящей из стирола, замещенных стиролов, стиролов, замещенных по кольцу, и их смесей.

8. Бромированный сополимер по любому из пп.1-2, где винилароматический мономер выбирают из группы, состоящей из стирола, альфа-метилстирола, галогенированных стиролов, алкоксилированных стиролов, нитрованных стиролов, алкилированных стиролов и их смесей.

9. Бромированный сополимер по п.8, где винилароматическим мономером является, по меньшей мере, одно соединение, выбираемое из стирола, альфа-метилстирола, 2-бромстирола, 4-бромстирола, 2-метоксистирола, 4-метоксистирола, 2-метилстирола, 4-метилстирола, 2,4-диметилстирола, 2-нитростирола и 4-нитростирола.

10. Бромированный сополимер по любому одному из пп.1, 2 или 9, где сополимером является блок-сополимер, выбираемый из трехблочных сополимеров и двухблочных сополимеров.

11. Бромированный сополимер по любому одному из пп.1, 2 или 9, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 10 мас.% при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

12. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 15 мас.% при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

13. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 20 мас.% при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

14. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 25 мас.% при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

15. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 50 мас.% при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

16. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 55 мас.%

при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

17. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 60 мас.% при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

18. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 70 мас.% при расчете на массу бутадиенового фрагмента.

19. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 85 мас.% в расчете на массу бутадиенового фрагмента.

20. Бромированный сополимер по п.11, где перед проведением бромирования уровень содержания 1,2-изомера бутадиена в сополимере равен более чем 90 мас.% в расчете на массу бутадиенового фрагмента.

21. Бромированный сополимер по любому одному из пп.1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20, где уровень содержания небромированных неароматических двойных связей равен менее чем 15% в расчете на уровень содержания неароматических двойных связей в сополимере перед проведением бромирования.

22. Бромированный сополимер по любому одному из пп.1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20, где температура 5%-й потери массы равна, по меньшей мере, 205°C.

23. Бромированный сополимер по п.22, где температура 5%-й потери массы равна, по меньшей мере, 210°C.

24. Бромированный сополимер по п.22, где температура 5%-й потери массы равна, по меньшей мере, 215°C.

25. Бромированный сополимер по п.22, где температура 5%-й потери массы равна, по меньшей мере, 220°C.

26. Бромированный сополимер по п.22, где температура 5%-й потери массы равна, по меньшей мере, 225°C.

27. Полимерная смесь, при этом смесь содержит винилароматический полимер, пламегасящее количество бромированного сополимера по любому из пп.1-26.

28. Полимерная смесь по п.27, где винилароматическим полимером является, по меньшей мере, один полимер, выбираемый из группы, состоящей из полистирола, интерполимеров этилена/стирола, интерполимеров этилена/пропилена/стирола, поли(альфа-метилстирола), сополимеров стирола/акрилонитрила, сополимеров стирола/акриловых кислоты и сложных эфиров, стирола/метакриловых кислоты и сложных эфиров и полимеров, содержащих заполимеризованный в них, по меньшей мере, один фрагмент, выбираемый из стирола, 2-бромстирола, 4-бромстирола, 2-метоксистирола, 4-метоксистирола, 2-нитростирола, 4-нитростирола, 2-метилстирола, 4-метилстирола и 2,4-диметилстирола.

29. Полимерная смесь по п.27 или 28, где пламегасящим количеством является количество, достаточное для получения смеси, характеризующейся уровнем содержания брома в диапазоне от 0,1 массового процента до 25 массовых процентов при расчете на массу смеси.

30. Полимерная смесь по п.27 или 28, где пламегасящим количеством является количество, достаточное для получения смеси, характеризующейся уровнем содержания брома в диапазоне от 0,1 массового процента до 10 массовых процентов при расчете на массу смеси.

31. Полимерная смесь по любому из пп.27-28, дополнительно содержащая, по меньшей мере, одну добавку, выбираемую из группы, состоящей из пламегасящих

добавок, вспомогательных веществ для антипиренов, термостабилизаторов, стабилизаторов ультрафиолетового излучения, зародышеобразователей, антиоксидантов, пенообразователей, акцепторов кислоты и красителей.

32. Полимерная смесь по любому из пп.27-28, которая является ячеистой.

33. Ячеистая полимерная смесь по п.32, которая представляет собой экструдированный пенополимер или пеноматериал, образованный из вспененных полимерных гранул.

34. Формованное изделие, при этом изделие содержит полимерную смесь по любому из пп.27-31.

35. Способ получения бромированного сополимера по любому из пп.1-26, при этом способ включает:

а. получение гомогенного реакционного раствора сополимера, бромлирующего агента и растворителя, при этом сополимер содержит заподимеризованные в нем бутадиеновый фрагмент и фрагмент винилароматического мономера, причем сополимер характеризуется уровнем содержания винилароматического мономера в диапазоне от 5 до 90 мас.% в расчете на массу сополимера, уровнем содержания 1,2-изомера бутадиена, большим 0 массовых процентов при расчете на массу бутадиенового фрагмента, и среднемассовой молекулярной массой, равной, по меньшей мере, 1000;

б. выдерживание реакционного раствора в условиях проведения реакции в течение периода времени, достаточного для бромирования, по меньшей мере, 85% неароматических двойных связей, содержащихся в сополимере, при расчете на уровень содержания неароматических двойных связей в сополимере перед проведением бромирования согласно определению по методу ^1H ЯМР-спектроскопии.

36. Способ по п.35, где бромлирующий агент содержит трибромид пиридиния.

37. Способ по п.36, где бромлирующий агент дополнительно содержит тетрагидрофуран в качестве растворителя для трибромида пиридиния.

38. Способ по п.35, где растворитель выбирают из тетрагидрофурана или смеси четыреххлористого углерода и спирта.

39. Способ по п.38, где растворитель представляет собой смесь четыреххлористого углерода и спирта, а бромлирующим агентом является элементарный бром.

40. Способ по п.38 или 39, где спирт выбирают из группы, состоящей из спиртов, содержащих один или несколько гидроксильных фрагментов и содержащих от 1 до 12 атомов углерода (C_{1-12}).

41. Способ по п.40, где спиртом является моногидрокси-спирт, содержащий от 1 до 8 атомов спирта (C_{1-8}).

42. Способ по п.40, где спиртом является моногидрокси-спирт, содержащий от 1 до 4 атомов углерода (C_{1-4}).

43. Способ по любому одному из пп.35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 или 42, где растворителем является смесь четыреххлористого углерода и спирта, при этом четыреххлористый углерод присутствует в количестве, достаточном для солюбилизации сополимера.