



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 506 289** (13) **C2**

(51) МПК

C08L 25/06 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C09K 21/08 (2006.01)

C08J 9/06 (2006.01)

C08J 9/228 (2006.01)

C07H 13/06 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011121875/04, 15.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.10.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.10.2008 US 61/109,953

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2012 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.02.2014 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4705690 A, 10.11.1987. US 3359220 A,
19.12.1967. SU 699109, 17.07.1978. RU
2000113443 A, 27.04.2002.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 31.05.2011

(86) Заявка РСТ:
US 2009/060749 (15.10.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/051163 (06.05.2010)

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

(72) Автор(ы):

ХАЛЛ Джон В. мл. (US),
КРУПЕР Уильям Дж. (US),
РОУЛЕНДС Джастин Крэйг (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)

(54) **ЭКСТРУДИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ
САХАРА И БРОМИРОВАННОЙ ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ, В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ,
ИНГИБИРУЮЩЕЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к смеси, устойчивой
к горению. Смесь содержит по меньшей мере
один горючий полимер или сополимер
стирольного мономера и гекса-, гепта- или
окта сложный эфир сахарозы и смеси
бромированных C₁₆-C₁₈ жирных кислот или

смесь таких сложных эфиров. Также предложен
способ придания ингибирующих
воспламенение свойств горючему полимеру
или сополимеру стирольного мономера.
Изобретение позволяет обеспечить
превосходное ингибирование воспламенения
горючих полимеров. 2 н. и 4 з. п. ф-лы, 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 25/06 (2006.01)*C08K 5/10* (2006.01)*C09K 21/08* (2006.01)*C08J 9/06* (2006.01)*C08J 9/228* (2006.01)*C07H 13/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011121875/04, 15.10.2009**(24) Effective date for property rights:
15.10.2009

Priority:

(30) Convention priority:
31.10.2008 US 61/109,953(43) Application published: **10.12.2012 Bull. 34**(45) Date of publication: **10.02.2014 Bull. 4**(85) Commencement of national phase: **31.05.2011**(86) PCT application:
US 2009/060749 (15.10.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/051163 (06.05.2010)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**KhALL Dzhon V. ml. (US),
KRUPER Uill'jam Dzh. (US),
ROULENDS Dzhashtin Krehjg (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ EhIEhlSi (US)**(54) EXTRUDED POLYMER FOAMS CONTAINING SUGAR ESTERS AND BROMINATED FATTY ACID AS FLAME RETARDANT ADDITIVE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a combustion resistant mixture. The mixture contains at least one combustible polymer or a copolymer of a styrene monomer and hexa-, hepta- or octa ester of sucrose and a mixture of brominated C₁₆-C₁₈ fatty acids or

a mixture of such esters. Also disclosed is a method of endowing the combustible polymer or styrene monomer copolymer with flame retardant properties.

EFFECT: invention provides excellent flame retardation of combustible polymers.

6 cl, 2 ex

Настоящая заявка имеет приоритет предварительной заявки на патент США № 61/109953, поданной 31 октября 2008 г.

Настоящее изобретение относится к экструдированным полимерным пенам, таким как расширенные (вспененные) стироловые полимеры и сополимеры, которые содержат ингибирующие воспламенение агенты на основе бромированной жирной кислоты.

Ингибирующие воспламенение (FR) добавки обычно добавляются в изделия из экструдированной полимерной пены, которые используются в строительстве и автомобильной промышленности. Присутствие FR добавки обеспечивает возможность пенному материалу пройти стандартные тесты возгорания, что требуется в различных юрисдикциях. Различные бромированные соединения с низкой молекулярной массой ($< \sim 1000$ г/моль) используются в качестве FR добавок в этих пенных изделиях. Многие из них, такие как гексабромциклододекан, находятся под давлением уполномоченных регулирующих органов и общественности, что может привести к ограничениям их использования, и поэтому имеется побуждение к поиску их замены.

Альтернативная FR добавка для экструдированных полимерных пен должна быть способна обеспечить возможность пене пройти стандартные тесты возгорания при включении в пену на целесообразно низких уровнях. Ввиду того, что экструдированные пены обрабатываются при повышенных температурах, важно, чтобы FR добавка была термически устойчивой при температурных условиях, используемых в процессе экструзии. Для некоторых пен, таких как полистирол и пены сополимеров стирола, эти температуры часто составляют 180°C или выше. Возникает несколько проблем, если FR добавка разрушается во время процесса экструзии. Они включают потерю FR агента и поэтому утрату свойств FR и образование продуктов разложения (таких как HBr), которые являются часто коррозирующими и поэтому потенциально опасными для человека и вредными для рабочего оборудования. FR агент не должен вызывать значительную потерю желательных физических свойств в полимере. Предпочтительно, чтобы FR добавка имела низкую токсичность и не была высокобиодоступной.

Бромированные растительные масла были описаны в патенте США № 3359220 в качестве FR добавок для использования в гранулированных пенах. Как описано в патенте США № 3359220, бромированное растительное масло добавляется в процесс полимеризации суспензии и таким образом включается в частицы полимера, которые затем расширяются (вспениваются) при контакте с паром. Частицы полимера представляют собой полистирол, который сополимеризован с тунгвым маслом. Бромированные растительные масла описаны в патенте США № 3359220 как разрушающиеся при диапазоне температуры $140\text{--}180^{\circ}\text{C}$. Процесс образования гранулированной пены не требует высоких температур обработки, поскольку стадии полимеризации и расширения проводятся при температурах только примерно до 115°C . Эти стадии проводятся при температуре, значительно ниже указанной температуры разрушения бромированного растительного масла, и поэтому разрушение бромированных растительных масел не является проблемой их использования в области применения полистироловой гранулированной пены.

В документе PCT/US2008/070171 описываются определенные бромированные жирные кислоты, сложные эфиры, амиды или эфир-амиды бромированных жирных кислот, глицериды одной или более бромированных жирных кислот и полимеризованные бромированные жирные кислоты в качестве полезных ингибиторов воспламенения для полистироловой пены.

Настоящее изобретение относится к сложному эфиру сахара и бромированной жирной кислоты.

Настоящее изобретение также относится к смеси, включающей по меньшей мере один горючий органический полимер и сложный эфир сахара и бромированной

жирной кислоты.

Настоящее изобретение в другом аспекте относится к способу придания ингибирующих воспламенение свойств горючему органическому полимеру, включающему смешивание горючего органического полимера со сложным эфиром сахара и бромированной жирной кислоты.

В целях настоящего изобретения ингибирующие воспламенение свойства считаются приданными горючему органическому полимеру, если наблюдается любой один или более из следующих критериев:

(1) увеличение ограничивающего кислородного индекса (LOI) по меньшей мере на 0,5 единицы, по данным определения в соответствии со стандартом ASTM D2863, относительно в остальном похожей композиции, которая не содержит сложный эфир сахара и бромированной жирной кислоты;

(2) уменьшение, по меньшей мере на одну секунду, времени, требуемого для гашения, по данным определения в соответствии с так называемым тестом «FP-7», который описан A. R. Ingram J. Appl. Poly. Sci. 1964, 8, 2485-2495, относительно в остальном похожей композиции, которая не содержит сложный эфир сахара и бромированной жирной кислоты; или

(3) рейтинг «прохождения», вместе с уменьшением высоты пламени, времени тушения пламени и/или образования обжигающих капелек по данным определения в соответствии с любым из тестов Классификаций DIN 4102 часть 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 и EN ISO 11925-2, относительно в остальном похожей композиции, которая не содержит сложный эфир сахара и бромированной жирной кислоты.

Количество сложного эфира сахара и бромированной жирной кислоты (иногда сокращенно именуемого в настоящем описании «сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты»), который придает ингибирующие воспламенение свойства горючему органическому полимеру в соответствии с любым из указанных выше критериев, считается в целях настоящего изобретения «ингибирующим воспламенение количеством».

Изобретение в другом аспекте относится к способу получения пены горючего полимера, включающему образование сжатой, расплавленной смеси (А) горючего органического полимера, (В) ингибирующего воспламенение количества по меньшей мере одного сложного эфира сахара и бромированной жирной кислоты и (С) порообразователя и экструзию смеси в область пониженного давления с тем, чтобы смесь расширилась и охладилась для образования расширенного (вспененного) полимера, содержащего компонент (В).

В другом аспекте изобретение относится к экструдированной смеси горючего органического полимера и ингибирующего воспламенение количества сложного эфира сахара и бромированной жирной кислоты.

В любом из указанных выше аспектов изобретения горючий органический полимер предпочтительно представляет собой полимер или сополимер стиролового мономера. Примеры таких полимеров включают гомополимеры полистирола и сополимеры стиролола, такие как сополимеры стиролола-акриловой кислоты и сополимеры стиролола-акрилонитрила.

Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты обеспечивает

превосходные FR свойства горючим полимерам, на что указывают различные стандартные тесты. Сложные эфиры сахара/бромированной жирной кислоты часто эффективны в небольших количествах, особенно при использовании в сочетании с промотором потока расплава. Сложные эфиры сахара/бромированной жирной кислоты могут быть до двух раз эффективнее в расчете на массу брома в экструдированной полимерной пене, чем гексабромциклододекан, особенно при использовании в сочетании с промотором потока расплава. Другое преимущество изобретения заключается в том, что сложные эфиры сахара/бромированной жирной кислоты подвергаются незначительному термическому разрушению или не подвергаются ему в условиях, при которых многие из большинства обычных горючих полимеров обрабатываются в виде расплава. Поэтому добавка сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты значительно не расходуется или разлагается во время операций обработки расплава, таких как, например, способ экструзионного вспенивания. Поэтому в экструдированном продукте наблюдается небольшая или отсутствующая утрата FR свойств, и небольшое генерирование НВг или других продуктов разрушения происходит во время операции обработки расплава.

В определенных вариантах осуществления экструдированная полимерная пена получается в присутствии сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты с использованием воды или диоксида углерода (или их обоих) в качестве всего или части порообразователя. Было обнаружено, что сложные эфиры сахара/бромированной жирной кислоты по изобретению устойчивы в условиях экструзии даже в присутствии воды и/или диоксида углерода, которые способны вовлекаться в реакции гидролиза со сложными эфирами и бромированными алифатическими соединениями. Существенная потеря молекулярной массы сложным эфиром сахара/бромированной жирной кислоты, когда вода и/или диоксид углерода присутствуют в качестве порообразователя в процессе экструзии.

В настоящем изобретении сложный эфир сахара и бромированной жирной кислоты используется в качестве ингибитора воспламенения. Под «сахаром» подразумевается моносахарид, дисахарид или олигосахарид, который перед этерификацией содержит от 5 до 16, предпочтительнее от 5 до 12, а еще предпочтительнее от 5 до 8 гидроксильных групп на молекулу. Дисахариды, такие как сахароза, лактоза, мальтоза и трегалоза, являются предпочтительными сахарами, причем сахароза особенно предпочтительна на основании ее общедоступности и низкой стоимости. При желании могут использоваться смеси сахаров.

Под «жирной кислотой» подразумевается прямоцепочечная монокарбоновая кислота, которая содержит цепь из 12 до 30 атомов углерода, включая карбонильный углерод группы карбоновой кислоты. Жирная кислота предпочтительно содержит от 12 до 24 атомов углерода, а предпочтительнее содержит от 14 до 20 атомов углерода. «Ненасыщенная жирная кислота», кроме того, содержит перед бромированием по меньшей мере один участок углерод-углеродной ненасыщенности, т.е. по меньшей мере одну углерод-углеродную двойную или тройную связь.

Группа жирной кислоты считается «бромированной», когда бром добавляется по меньшей мере через один участок углерод-углеродной ненасыщенности группы жирной кислоты, для введения атомов брома на соседние атомы углерода в участке ненасыщенности. Участок ненасыщенности удаляется, когда участок бромирован. Каждая группа бромированной жирной кислоты может содержать от 2 до 8 атомов брома.

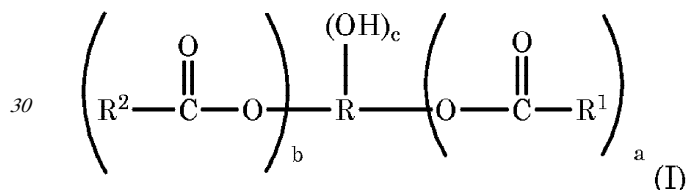
Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты предпочтительно содержит

достаточное количество групп бромированной жирной кислоты для получения сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты по меньшей мере 25% масс. брома. Содержание брома может представлять собой любое большее количество, но практический верхний предел составляет примерно 55% масс. Особенно подходящий сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты содержит от 35 до 45% или от 35 до 40% масс. брома. Содержание брома в сложном эфире бромированной жирной кислоты зависит от (1) числа групп сложного эфира бромированной жирной кислоты на молекулу сложного эфира и (2) среднего числа атомов брома на группу сложного эфира жирной кислоты.

Нет необходимости в том, чтобы все гидроксильные группы сахара были этерифицированы бромированной жирной кислотой. В некоторых вариантах осуществления одна или более гидроксильных групп вообще не этерифицированы. В других вариантах осуществления одна или более гидроксильных групп этерифицированы для образования сложноэфирной группы, которая не бромирована. Небромированная сложноэфирная группа в таком случае может представлять собой группу насыщенную жирной кислоты, которая содержит от 12 до 30, предпочтительно от 12 до 24, а предпочтительнее от 14 до 20 атомов углерода.

В некоторых вариантах осуществления сахарный фрагмент сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты может содержать, в дополнение к группам сложного эфира бромированной жирной кислоты, и не этерифицированные гидроксильные группы, и гидроксильные группы, которые были этерифицированы для образования не бромированной сложноэфирной группы.

Подходящие сложные эфиры сахара/бромированной жирной кислоты могут быть представлены структурой I:



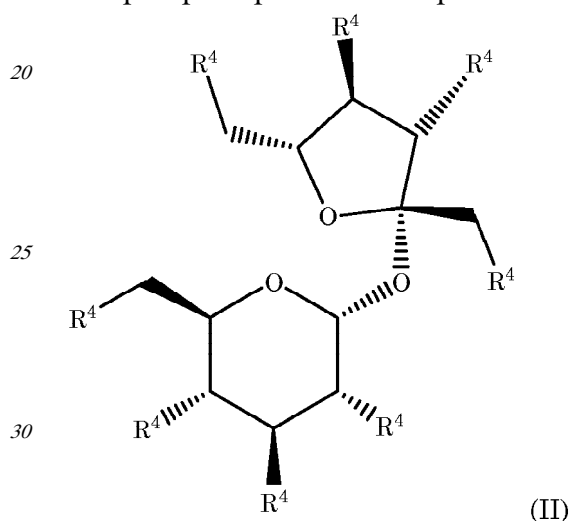
где R представляет собой остаток после удаления гидроксильных групп, моносахарида, дисахаридов или олигосахаридов, имеющий от 5 до 16 гидроксильных групп, каждая группа R¹ представляет независимо линейную C₁₁₋₂₉ алкильную или алкенильную группу, которая замещена по меньшей мере двумя атомами брома, и может содержать дополнительное инертное замещение, каждая группа R² представляет независимо линейную незамещенную или инертно замещенную C₁₁₋₂₉ алкильную или алкенильную группу, которая не содержит атомы брома и которая может содержать дополнительное инертное замещение a равно по меньшей мере одному, b равно нулю или положительному числу, c равно нулю или положительному числу и a+b+c равно числу гидроксильных групп на сахаре, a+b+c равно предпочтительно от 5 до 12, более предпочтительно от 5 до 8 и наиболее предпочтительно 8, a равно предпочтительно по меньшей мере 4. Когда a+b+c равно 8 или более, a равно более предпочтительно по меньшей мере 5, b равно предпочтительно 0, 1 или 2, c равно предпочтительно 0, 1, 2 или 3 и более предпочтительно 0, 1 или 2, b+c равно предпочтительно 4 или менее и более предпочтительно 3 или менее.

В определенных специфических вариантах осуществления сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты содержит от 5 до 16, предпочтительно от 5 до 12, предпочтительнее от 5 до 8 групп сложного эфира жирной кислоты на

молекулу, из которых по меньшей мере 70%, до 100% по числу, бромированы, так что сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты содержит от 35 до 45% масс. брома. В таких вариантах осуществления сахар наиболее предпочтительно представляет собой дисахарид, такой как сахароза, лактоза, мальтоза или трегалоза.

Определенный тип сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты, который может использоваться в настоящем изобретении, представляет собой сложный эфир сахарозы, лактозы, мальтозы или трегалозы по меньшей мере с пятью молями на моль сахара бромированных составляющих жирных кислот соевого масла, подсолнечного масла, масла канолы, масла льняных семян, кукурузного масла, масла семян капусты или комбинации любых двух или более из них, причем сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты содержит от 35 до 45% масс. брома.

Особенно предпочтительным сложным эфиром сахара/бромированной жирной кислоты является гекса-, гепта- или октаэфир сахарозы и смесь бромированных C_{16} - C_{18} жирных кислот, или смесь таких сложных эфиров, имеющих содержание брома от 35-45% масс. Такой особенно предпочтительный сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты может быть представлен структурой II:



где по меньшей мере 6 из групп R^4 представляют линейные группы сложного эфира C_{12-30} карбоновой кислоты, которые замещены, по меньшей мере, двумя атомами брома и могут содержать углерод-углеродную ненасыщенность и/или дополнительное инертное замещение. В структуре II 0, 1 или 2 из групп R^4 могут представлять гидроксильные группы и/или линейные группы сложного эфира C_{12-30} карбоновой кислоты, которые могут содержать углерод-углеродную ненасыщенность и/или другое инертное замещение, но не содержат групп брома.

Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты может быть образован при взаимодействии сахара по меньшей мере с одной жирной кислотой, которая содержит углерод-углеродные двойные или тройные связи, или со сложным эфиром такой жирной кислоты с последующим бромированием полученного этерифицированного сахара для добавления брома через, по меньшей мере, некоторые участки углерод-углеродной ненасыщенности на группе или группах жирных кислот. Сложный эфир жирной кислоты, используемый в качестве исходного материала, представляет собой предпочтительно сложный C_1 - C_4 алкиловый эфир, а предпочтительнее сложный метиловый эфир. Условия этерификации спирта жирной кислотой или сложным эфиром жирной кислоты хорошо известны, и в данном случае не требуются необычные условия. Обычно реакция выполняется при повышенной температуре (такой как от 80 до 220°C) с тем, чтобы была получена скорость реакции,

целесообразная для промышленных условий. Субатмосферное давление обычно используется для содействия удалению побочных продуктов конденсации (вода, когда жирная кислота используется в качестве реагента, низший спирт, когда используется сложный эфир жирной кислоты) и сдвига равновесия в сторону желательного
5 сложноэфирного продукта. Для увеличения скорости реакции может присутствовать катализатор, такой как олово или титан. Реакция может выполняться в присутствии растворителя или разбавителя. По меньшей мере одна гидроксильная группа сахара должна быть этерифицирована для образования группы ненасыщенной жирной
10 кислоты. Любое большее число гидроксильных групп, включая все гидроксильные группы сахара, может быть этерифицировано группой ненасыщенной жирной кислоты.

Полученный сложный эфир может быть бромирован взаимодействием с элементарным бромом общим образом описанным в документе WO 2008/021418, с
15 трибромидом четвертичного аммония, общим образом, описанным в документе WO 2008/021417 или с триброммидом четвертичного фосфония. Бромирование предпочтительно должно бромировать по меньшей мере 80%, предпочтительнее по меньшей мере 90%, а еще предпочтительнее по меньшей мере 98% углерод-углеродных
20 двойных или тройных связей в группе или группах жирных кислот.

Альтернативно, сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты может быть получен путем обращения порядка реакции этерификации и бромирования, т.е. бромированием ненасыщенной жирной кислоты или ее сложного эфира, а затем
25 взаимодействия полученной бромированной жирной кислоты или ее сложного эфира с сахаром для образования сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты. Возможно также бромирование растительного масла или животного жира с последующей стадией гидролиза или алкоголиза для превращения бромированного
30 масла или жира в соответствующие бромированные жирные кислоты или сложные эфиры жирных кислот. Полученные таким образом бромированные жирные кислоты или сложные эфиры жирных кислот могут взаимодействовать с сахаром для образования сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты.

Определенные сложные эфиры жирных кислот сахаров выпускаются промышленностью и могут бромироваться для непосредственного получения
35 сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты. Примеры таких выпускаемых промышленностью сложных эфиров жирных кислот включают продукты, продаваемые компанией Proctor & Gamble под торговыми названиями Olestra™ и Sefose™.

Учитывая затраты, жирная кислота или сложный эфир жирной кислоты, которые
40 используются в качестве исходного материала, представляют собой предпочтительно смесь жирных кислот или эфиров жирных кислот, полученную из растительного масла и/или животного жира. Растительные масла и животные жиры представляют собой триглицериды жирных кислот; составляющие жирные кислоты могут быть получены
45 из исходных триглицеридов известным образом посредством гидролиза с образованием жирных кислот или алкоголиза низшим спиртом, в частности метанолом, для образования сложных низших алкиловых эфиров жирных кислот, таких как сложные метиловые эфиры жирных кислот. Составляющие жирные кислоты
50 большинства растительных масел и животных жиров представляют собой обычно смеси двух или более материалов, которые могут отличаться длиной цепи и/или числом участков ненасыщенности. Содержание смеси жирных кислот, полученной к любому конкретном случае, будет зависеть от конкретного вида растения или

животного, которое является источником масла или жира, и в меньшей степени оно может зависеть от географического источника масла или жира, а также (особенно в случае растительных масел) времени года, в которое были произведены масло или жир, и от других условий выращивания. Во многих случаях по меньшей мере некоторые из жирных кислот или сложных эфиров, полученных из растительных масел или животных жиров, будут представлять собой насыщенные материалы и поэтому будут лишены углерод-углеродных двойных или тройных связей. Многие общедоступные растительные масла, например, имеют и насыщенные и ненасыщенные типы среди составляющих их жирных кислот.

Таким образом, смесь жирных кислот (или сложных эфиров жирных кислот), полученная из такого овоща или растения, часто будет иметь некоторый уровень насыщенных материалов, которые не содержат углерод-углеродные двойные или тройные связи, которые могут быть бромированы. Когда такая смесь используется для этерификации сахара, то некоторые из полученных в результате сложноэфирных групп будут лишены участков ненасыщенности и поэтому не смогут легко бромоваться. Присутствие слишком большого количества таких участков ограничит содержание брома, которое может быть достигнуто. Поэтому предпочтительно использование смеси жирных кислот (или сложных эфиров жирных кислот), полученную из растительного масла или животного жира, в которой по меньшей мере 70% молей составляющих жирных кислот содержат по меньшей мере один участок углерод-углеродной ненасыщенности. Примеры подходящих растительных масел включают, например, соевое масло, сафлоровое масло, хлопковое масло, масло льняных семян, арахисовое масло, оливковое масло, подсолнечное масло, масло канолы, масло семян капусты, кукурузное масло, касторовое масло, пальмовое масло, масло конопли посевной или комбинации любых двух или более из них. Исходное растительное масло может быть получено из генетически модифицированного организма, такого как генетически модифицированные соевые бобы, подсолнечник или канولا.

Сложные эфиры сахара/бромированной жирной кислоты, полученные с использованием смеси жирных кислот из растительного масла или животного жира, должны обязательно представлять собой смесь материалов. Если требуется более высоко определенный сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты, то смесь жирных кислот (или сложных эфиров) может быть очищена перед использованием ее для этерификации сахара. Очистка может быть более или менее регламентированной. В некоторых случаях один вид жирной кислоты (или сложного эфира) может быть выделен из смеси для использования для получения сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты. В других случаях смесь жирных кислот (или сложных эфиров) может быть очищена в менее жестких условиях для увеличения концентрации одной или более желательных жирных кислот (или сложных эфиров) при одновременном уменьшении концентрации менее желательных жирных кислот (или сложных эфиров). Например, может быть желательным снижение концентрации насыщенных жирных кислот или сложных эфиров перед получением сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты.

Однако во многих случаях составляющие жирные кислоты или сложные эфиры, полученные из растительного масла или животного жира, могут использоваться непосредственно с небольшой сепарацией видов жирных кислот, или сложных эфиров, или без нее. Это часто очень желательно с экономической точки зрения. В таких случаях по меньшей мере 70% молей составляющих жирных кислот исходного

растительного масла или животного жира должны содержать по меньшей мере одну углерод-углеродную двойную или тройную связь.

Сложные эфиры сахара/бромированной жирной кислоты обычно имеют превосходную термическую устойчивость, по данным определения при помощи анализа температуры 5% потери массы. Температура 5% потери массы измеряется термогравиметрическим анализом следующим образом: ~10 мг сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты анализируются с использованием аппарата для термогравиметрического анализа TA Instruments модели Hi-Res TGA 2950 или аналогичного устройства с потоком газообразного азота 60 миллилитров в минуту (мл/мин) и скоростью нагревания 10°C/мин по диапазону температур от комнатной температуры (номинально 25°C) до 600°C. Масса, теряемая образцом, контролируется во время стадии нагревания, и температура, при которой образец теряет 5% его массы при 100°C (после удаления летучих веществ из образца), обозначается температурой 5% потери массы (5% WLT). Данный способ обеспечивает определение температуры, при которой образец подвергся кумулятивной потере массы, составляющей 5% масс. на основании массы образца после удаления летучих веществ. Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты предпочтительно проявляет 5% WLT, по меньшей мере, температуры, при которой горючий полимер обрабатывается в расплаве или для его перемешивания с эфиром сахара/бромированной жирной кислоты, или для переработки смеси в изделие, такое как пена, экструдированная деталь, формованная деталь или тому подобные. 5% WLT эфира сахара/бромированной жирной кислоты часто превышает 200°C, предпочтительно превышает 220°C, а еще предпочтительнее превышает 240°C.

Эфир сахара/бромированной жирной кислоты используется в качестве ингибирующей воспламенение добавки для различных горючих полимеров. «Горючий» в данном описании просто означает, что полимер способен к горению. Представляющие интерес горючие полимеры включают полиолефины, такие как полиэтилен (включая сополимеры этилена, такие как сополимеры этилена-альфа-олефина), полипропилен и тому подобные; поликарбонаты и смеси поликарбонатов, такие как смеси поликарбоната с полиэфиром; полиамиды; полиэфиры; эпоксидные смолы; полиуретаны и виниловые ароматические полимеры (включая виниловые ароматические гомополимеры, виниловые ароматические сополимеры или смеси одного или более виниловых ароматических гомополимеров и/или виниловых ароматических сополимеров), а также другие воспламеняемые полимеры, в которых может быть растворен или диспергирован сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты. «Виниловый ароматический» полимер представляет собой полимер ароматического соединения, имеющего полимеризируемую этиленненасыщенную группу, непосредственно связанную с атомом углерода ароматического кольца. Виниловые ароматические мономеры включают незамещенные материалы, такие как стирол, дивинилбензол и винилнафталин, а также соединения, которые замещены на этиленненасыщенной группе (такие как, например, альфа-метилстирол), и/или имеют замещения в кольце. Виниловые ароматические мономеры с замещением в кольце включают те, которые имеют галоген, алкоксильную, нитро, или незамещенную, или замещенную алкильную группы, непосредственно связанные с атомом углерода ароматического кольца. Примеры таких виниловых ароматических мономеров с замещениями в кольце включают 2- или 4-бромстирол, 2- или 4-хлорстирол, 2- или 4-метоксистириол, 2- или 4-нитростириол, 2- или 4-метилстирол и 2,4-диметилстирол. Предпочтительными виниловыми ароматическими мономерами являются стирол,

альфа-метилстирол, 4-метилстирол и их смеси. Представляют интерес расширенные (вспененные) полимеры любого из указанных типов.

Представляющий интерес горючий полимер представляет собой полимер или сополимер винилового ароматического мономера, такой как полимер стирола или сополимер стирола, такой как сополимер стирола-акриловой кислоты, сополимер стирола-акрилонитрила (SAN), или стирол-акрилонитрил-бутадиеновая смола (ABS). Особенно предпочтительны полистирол, стирол-акриловая кислота и смолы SAN. Другим представляющим интерес горючим полимером является статистический блок-или графт-сополимер бутадиена и по меньшей мере одного винилового ароматического мономера, в частности стирола. Еще одним представляющим интерес горючим полимером является оксид полифенилена.

Смеси горючего полимера и сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты в соответствии с изобретением содержат ингибирующее воспламенение количество сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты. В соответствии с настоящим изобретением на ингибирующие воспламенение свойства указывает то, как смесь ведет себя в испытании на ограничение кислородного индекса (LOI) по стандарту ASTM D2863, теста времени до гашения, такого как так называемый тест «FP-7», который описан A. R. Ingram J. Appl. Poly. Sci. 1964, 8, 2485-2495, или других стандартизированных тестов, таких как тесты DIN 4102 часть 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 и EN ISO 11925-2, как описано ранее. В целом, присутствует достаточное количество сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты с тем, чтобы обеспечить получение полимерной композиции по меньшей мере с 0,1 частью по массе брома на 100 частей объединенной массы горючего полимера сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты. Достаточное количество может использоваться для получения полимерной композиции по меньшей мере с 0,5 части по массе брома, по меньшей мере с 0,8 части по массе брома или по меньшей мере 1,0 части по массе брома на том же основании. Достаточное количество сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты может использоваться для получения полимерной композиции, содержащей до 30 частей по массе брома и до 20 частей по массе брома, до 10 частей по массе брома или до 5 частей по массе брома или до 3 частей по массе брома на том же основании.

Ингибирующее воспламенение количество сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты считается присутствующим в смеси с горючим полимером, если ограничивающий кислородный индекс смеси, по данным измерения в соответствии со стандартом ASTM D2863, увеличен по меньшей мере на 0,5 единицы, предпочтительно по меньшей мере на 1,0 единицу, а предпочтительнее по меньшей мере на 2 единицы, по сравнению с в остальном похожей смесью, которая не содержит сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты. Выполнение теста FR (устойчивости к горению) в тесте LOI может быть увеличено до 8 единиц или более. Экструдированный полипеностирол или сополимер, содержащий сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты, может проявлять LOI по меньшей мере 21%, предпочтительно по меньшей мере 22%, а предпочтительнее по меньшей мере 24%.

Тест FP-7, который определяется в соответствии со способом, описанным A. R. Ingram, J. Appl. Poly. Sci. 1964, 8, 2485-2495, измеряет время, требуемое для гашения пламени, когда образец полимера подвергается воздействию воспламенения в определенных условиях, и источник воспламенения затем удаляется. Ингибирующее воспламенение количество сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты считается присутствующим в смеси, если время, требуемое для гашения в условиях

данного теста, снижается по меньшей мере на одну секунду по сравнению с похожей смесью, которая не содержит сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты. Время до гашения предпочтительно уменьшается по меньшей мере на 3 секунды, а еще предпочтительнее по меньшей мере на 5 секунд. В абсолютных величинах время до гашения при тесте FP-7 желательно составляет менее чем 15 секунд, предпочтительно менее чем 10 секунд и предпочтительнее менее чем 5 секунд.

Улучшение указывается в других тестах времени до гашения или распространения пламени, таких как тесты DIN 4102 часть 1, NF-P 92/501/4/5, SIA 183 и EN ISO 11925-2 рейтингом «прохождения» или, альтернативно, снижением высоты пламени, временем тушения пламени и/или образованием горящих капелек, как определяется в отдельных способах тестирования, по сравнению с аналогичной пеной, которая не содержит сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты.

Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты, в частности, может использоваться в качестве FR добавки для полимеров, которые обрабатываются в расплаве, в присутствии сложного эфира, в частности неясных полимеров и полимерных пен, которые получают в присутствии сложного эфира, в экструзионном способе. Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты проявляет удивительную устойчивость при воздействии температур, встречающихся при многих операциях обработки расплава. Ввиду того, что сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты в какой-либо значительной степени не устраняет бром или HBr при температурах экструзии по меньшей мере 180°C, по меньшей мере 190°C, по меньшей мере 200°C, по меньшей мере 220°C или даже 240°C или более, минимизируются риски повреждения для людей вследствие воздействия этих продуктов разрушения. Особенно удивительно то, что сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты проявляет небольшой гидролиз во время процесса экструзии или вообще не проявляет его, даже когда присутствует вода или диоксид углерода, что обычно имеет место, когда указанные материалы используются в качестве порообразователей. Повреждение оборудования также уменьшается, потому что во время операции обработки расплава, если и происходит, то минимальное генерирование этих коррозирующих побочных продуктов. Это обеспечивает возможность изготовления обрабатывающего оборудования с использованием относительно недорогих конструирующих материалов, таких как углеродистая сталь, а не специализированных, высокоустойчивых к коррозии сталей. Конечно, в объем изобретения входит включение при желании ингибитора коррозии в расплавленную смесь для дополнительной защиты против возможности коррозии оборудования.

Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты представляет особый интерес в качестве FR добавки для экструдированных полимерных пен. В способе экструзионного пенообразования расплавленная смесь, содержащая горючий полимер(ы), сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты, порообразователь(и) и, необязательно, другие материалы, формуется под достаточным давлением для удерживания расплавленной смеси от расширения. Сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты может быть введен в расплавленную смесь предварительным смешиванием его с полимером(ами) перед расплавлением полимера(ов), образуя отдельно концентрированную «маточную смесь» сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты и части полимера(ов), и смешиванием этой маточной смеси с остальным полимером(ами) перед или после их расплавления или введением сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты

в виде жидкого или расплавленного материала в расплавленный полимер. В этом способе расплавленная смесь, содержащая горючий полимер и сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты, обычно доводится до температуры по меньшей мере 180°C, часто по меньшей мере 190°C или по меньшей мере 200°C перед 5
экструзией расплавленной смеси. Обычно это происходит в точке процесса экструзии, когда горючий полимер смешивается с другими материалами, такими как порообразователь. Обычно (но не обязательно) расплавленная смесь затем несколько охлаждается до подходящей экструзионной температуры и затем пропускается через 10
головку экструдера в область более низкого давления с тем, чтобы смесь одновременно охлаждалась и расширялась для образования ячеистого, расширенного (вспененного) полимера. Расширенный (вспененный) полимер может быть открыто-ячеистым, закрыто-ячеистым или содержать и открытые, и закрытые ячейки. Предпочтительный экструдированный, расширенный (вспененный) полимер содержит 15
по меньшей мере 70% закрытых ячеек. Расширенный (вспененный) полимер может представлять собой листовой материал, имеющий толщину не более чем ¼ дюйма (6 мм), или может представлять собой обшивной материал, имеющий толщину от ¼ дюйма до 12 дюймов (от 0,6 до 30 см), предпочтительно от 0,5 до 8 дюймов (от 1,2 до 20 см). Предпочтительный экструдированный, расширенный (вспененный) полимер 20
представляет собой стироловый полимер или сополимер, наиболее предпочтительно полистирол, сополимер стирола-акриловой кислоты, сополимер стирола-акрилонитрила, сополимер стирола-бутадиена или смесь двух или более из них.

Порообразователь используется для обеспечения газа, который генерирует ячейки и 25
расширяет расплавленную смесь после того, как она проходит через головку экструдера. Порообразователь может быть физического (эндотермического) или химического (экзотермического) типа или представлять собой комбинацию обоих. Физические порообразователи включают диоксид углерода, азот, воздух, воду, аргон, 30
C2-C8 углеводороды, такие как различные циклические и ациклические изомеры бутана или пентана, спирты, такие как этанол, и различные простые эфиры, сложные эфиры, кетоны, гидрофторуглероды, хлорфторуглероды, гидрохлорфторуглероды и тому подобные. Химические порообразователи включают так называемые «азо» 35
экспандирующие агенты, определенный гидразид, полукарбазид и нитрозосоединения, гидрокарбонат натрия, карбонат натрия, гидрокарбонат аммония и карбонат аммония, а также смеси одного или более из них с лимонной кислотой. Другой подходящий тип расширяющего агента инкапсулирован внутри полимерной капсулы.

Количество порообразователя, которое используется, достаточно для придания 40
желательной плотности пене. Экструдированная полимерная пена может иметь плотность пены от примерно 1 до примерно 30 фунтов на квадратный фут (pcf) (16-480 кг/м³), в частности от примерно 1,2 до примерно 10 pcf (от 19,2 до 160 кг/м³), а наиболее предпочтительно от примерно 1,2 до примерно 4 pcf (от 19,2 до 64 кг/м³).

Другие материалы могут присутствовать во время процесса экструзии и в 45
полученной экструдированной полимерной пене. Они включают промоторы текучести расплава, другие FR агенты (включая гексабромциклододекан), другие галогенированные FR агенты и/или не галогенированные FR агенты, FR синергисты, агенты, ослабляющие инфракрасное излучение (ИК) излучение, ингибиторы коррозии, 50
красящие агенты, стабилизаторы, нуклеирующие агенты, консерванты, биоцидные агенты, антиоксиданты, наполнители, усиливающие агенты и тому подобные. Эти и другие добавки могут использоваться, если желательно или необходимо для конкретного продукта или в конкретной операции обработки расплава.

Предпочтительно, чтобы соединения олова по существу отсутствовали в процессе экструзионного пенообразования и в полученной экструдированной пене. К удивлению, превосходное выполнение FR и термическая устойчивость могут быть получены в отсутствие этих соединений.

Промоторы текучести расплава представляют собой материалы, которые в условиях пожара помогают снизить молекулярную массу органического полимера и, таким образом, обеспечить ему возможность вылавливаться из фронта пламени или другого источника тепла. Считается также, что промоторы текучести расплава содействуют освобождению НВг из сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты в условиях высокой температуры, и, таким образом, увеличивают эффективность сложного эфира сахара/бромированной жирной кислоты. Примеры промоторов текучести расплава включают 2,3-диметил-2,3- дифенилбутан, 2,2'-диметил-2,2'-азобутан, бис(альфа-фенилэтил)сульфон, 1,1'-дифенилбициклогексил, 2,2'-дихлор-2,2'-азобутан, 2,2'-дибром-2,2'-азобутан, 2,2'-диметил-2,2'-азобутан-3,3',4,4'-тетракарбоновую кислоту, 1,1'-дифенилбициклопентил, 2,5-бис(трибромфенил)-1,3,4-тиадиазол, 2-(бромфенил-5-трибромфенил- 1,3,4-тиадиазол и поли-1,4-диизопропилбензол. Присутствие от 0,05 до 0,5 частей по массе промотора текучести расплава на 100 частей по массе горючего полимера дополнительно улучшает выполнение FR при данном уровне брома или обеспечивает возможность достижения эквивалентного улучшения выполнения FR при несколько более низком содержании брома, чем при отсутствии промотора текучести расплава.

Другие синергисты FR могут представлять собой неорганические или органические вещества. Неорганические FR синергисты включают оксиды металлов (например, оксид железа, оксид олова, оксид цинка, триоксид алюминия, квасцы, триоксид сурьмы и пентоксид сурьмы, оксид висмута, триоксид молибдена и триоксид вольфрама), гидроксиды металлов (например, тригидрат алюминия, гидроксид магния), борат цинка, силикаты сурьмы, станнат цинка, гидроксистаннат цинка, ферроцен и их смеси. Органические синергисты FR включают галогенированный парафин, фосфорные соединения и их смеси. Синергисты FR могут использоваться в количестве от 0 до примерно 6 частей по массе на 100 частей по массе полимера.

В некоторых вариантах осуществления изобретения экструдированная пена содержит один или более агентов, ослабляющих ИК излучение. Агенты, ослабляющие ИК излучение, представляют собой материалы, которые блокируют прохождение инфракрасного излучения через пену и, таким образом, снижают передачу тепла через пену. Эффект этих материалов обычно проявляется в виде сниженной термической проводимости, по сравнению с в остальном похожей пеной, в которой отсутствует агент, ослабляющий ИК излучение. Агенты, ослабляющие ИК излучение, часто представляют собой твердые материалы в виде частиц, такие как оксид алюминия, диоксид титана или, предпочтительно, сажа или графит, которые диспергированы по всей полимерной матрице. Размер частиц этих материалов обычно находится в диапазоне от 10 нм до 100 мкм. Агенты, ослабляющие ИК излучение, часто используются в количестве от примерно 0,5 до примерно 8 частей, предпочтительно от 2 до 5 частей по массе на 100 частей по массе полимера в экструдированной пене.

Использование агентов, ослабляющих ИК излучение, в обычных пенах было связано с уменьшениями размера частиц, увеличением плотности пены и увеличением пропорции открытых ячеек. Эти эффекты обычно нежелательны, особенно при получении пеноматериалов с более крупными площадями поперечного сечения ячеек, поскольку они увеличивают затраты и ухудшают качество оболочки. К удивлению,

было обнаружено, что эти эффекты снижаются или даже устраняются, когда сложный эфир сахара/бромированной жирной кислоты присутствует в экструдированной пене.

Следующие примеры представлены для иллюстрации изобретения, но не для ограничения его объема. Пока нет других указаний, все части и процентные доли
5 представлены по массе.

Пример 1

Выпускаемый промышленностью сложный эфир с молекулярной массой 2458 одного моля сахарозы и приблизительно восьми молей жирных кислот из
10 растительного масла (масло Sefose 1618U от Proctor and Gamble, 40,4 г) растворяли в 100 мл метиленхлорида. Сложный эфир представляет собой смесь видов, которые содержат примерно 70% масс. сложного октаэфира, причем остальные являются главным образом сложными гекса- и гептаэфирами. Данный сложный эфир
15 содержит 1,44 углерод-углеродных двойных связей на цепь жирной кислоты или приблизительно в среднем 11 углерод-углеродных двойных связей/молекулу. Отдельно смешивали вместе бромид тетраэтиламмония (72,1 г), 500 мл метиленхлорида и 13 мл брома. Эти два раствора смешивали приблизительно при комнатной температуре. Небольшое согревание происходило, когда растворы смешивались. Раствор
20 перемешивали при окружающей температуре в течение примерно 19 часов, и в течение этого времени цвет раствора превращался из красного в оранжевый. Затем смесь промывали 300 мл водного раствора сульфата натрия. Затем органическую фазу промывали двумя порциями очищенной воды по 500 мл и затем очищали на роторном испарителе для получения прозрачного оранжевого масла. Масло далее очищали на
25 роторном испарителе в течение 5 часов при 60°C для удаления остаточного растворителя. Получали 73,0 грамма вязкого оранжевого масла. Продукт имел молекулярную массу приблизительно 4200 и содержал 43,4% брома по массе. 5% WLT составила 262°C.

Во флакон отвешивали 0,92 г указанного выше продукта и 49,08 г гомополимера полистирола. Данная смесь содержала примерно 0,8% масс. брома. Во флакон добавляли достаточное количество метиленхлорида для растворения всего
30 содержимого. Затем раствор отливали в большой тефлоновой лодочке и давали возможность высохнуть в вытяжном шкафу в течение выходных дней. Полученные
35 твердые вещества разламывали и сушили в вакуумной печи при 60°C в течение двух часов. Полученные высушенные твердые вещества подвергали формованию прессованием в пластины, разрезали на мелкие кусочки и подвергали тестированию LOI и FP-7. LOI составил 22,5%; время до гашения при тесте FP-7
40 составило 1,7 секунды.

Смесь, полученная аналогичным образом, но содержащая 1% Br, также проявляла LOI 22,5% и время до гашения 1,7 сек в тесте FP-7.

Пример 2

10 г материала Sefose 1618U растворяли 100 мл простого диэтилового эфира.
45 Раствор охлаждали до температуры от -30 до -40°C, перемешивали и по каплям добавляли бром (21 г) в течение периода 15 минут. Смеси давали возможность согреться до 15°C и затем гасили добавлением большого избытка дитионата натрия до выпускаемого красного цвета. Органическую фазу промывали дважды 100 мл воды и
50 затем сушили над безводным сульфатом магния. Затем растворитель восстанавливали в вакууме. Затем продукт растворяли в н-гексане, и растворитель выпаривали до высокого вакуума, оставляя 17 г очень густого масла. Масло было лишено углерод-углеродных двойных связей, которые могут выявляться протонным ЯМР. Продукт

имел молекулярную массу 4208 и содержал 41,3% брома.

Формула изобретения

1. Устойчивая к горению смесь, содержащая по меньшей мере один горючий полимер или сополимер стирольного мономера и гекса-, гепта- или окта сложный эфир сахарозы и смеси бромированных C_{16} - C_{18} жирных кислот или смесь таких сложных эфиров.

2. Смесь по п.1, содержащая количество сложного эфира, достаточное для обеспечения от 0,5 до 30 частей по массе брома в смеси.

3. Смесь по п.1 или 2, где горючий полимер представляет собой гомополимер стирола, сополимер стирола-акриловой кислоты, сополимер стирола-акрилонитрила (SAN), стирол-акрилонитрил-бутадиеновую (ABS) смолу или сополимер стирола-бутадиена.

4. Способ придания ингибирующих воспламенение свойств горючему полимеру или сополимеру стирольного мономера, включающий смешивание горючего полимера или сополимера стирольного мономера с гекса-, гепта- или окта сложным эфиром сахарозы и смеси бромированных C_{16} - C_{18} жирных кислот или смесью таких сложных эфиров.

5. Способ по п.4, где достаточное количество сложного эфира смешивают с горючим полимером с получением композиции, содержащей от 0,5 до 30 частей по массе брома.

6. Способ по п.4 или 5, где горючий полимер представляет собой гомополимер стирола, сополимер стирола-акриловой кислоты, сополимер стирола-акрилонитрила (SAN), стирол-акрилонитрил-бутадиеновую (ABS) смолу или сополимер стирола-бутадиена.