



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010112239/04, 24.07.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.07.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.08.2007 US 60/969,268

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2011 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 20.12.2012 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0320263 A, 14.06.1989. US 4049895 A, 20.09.1977. US 4758639 A, 19.07.1988. EP 0343919 A, 29.11.1989. SU 469256 A3, 30.04.1975. SU 605400 A1, 10.12.1999. SU 943245 A1, 15.07.1982.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 31.03.2010

(86) Заявка РСТ:
US 2008/071036 (24.07.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/029366 (05.03.2009)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М. Златоустинский пер., д. 10, кв. 15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. И.А. Веселицкой, рег. № 0011

(72) Автор(ы):

**ШАФФЕР Тимоти Д. (US),
РАЙТ Памела Дж. (US),
ДЕЙВИС Дебора Дж. (US),
МАКДОНАЛД Майкл Ф. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС
ИНК. (US)**

(54) СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СОСУДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения изоолефинового полимера. Способ включает стадии растворения каталитической системы; обеспечения наличия по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров в реакционном сосуде, обладающем полимеризационными контактными поверхностями, основная часть которых обладает среднеарифметической

шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм (12 мкдюймов); введения растворенного катализатора в реакционный сосуд и полимеризации по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров с получением изоолефинового полимера. Технический результат - уменьшение полимерных отложений, образующихся в процессе полимеризации изоолефинового полимера. 3 н. и 17 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 10/10 (2006.01)**C08F 2/14** (2006.01)**C08F 2/01** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010112239/04, 24.07.2008**(24) Effective date for property rights:
24.07.2008

Priority:

(30) Convention priority:
31.08.2007 US 60/969,268(43) Application published: **10.10.2011 Bull. 28**(45) Date of publication: **20.12.2012 Bull. 35**(85) Commencement of national phase: **31.03.2010**(86) PCT application:
US 2008/071036 (24.07.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/029366 (05.03.2009)

Mail address:

**101000, Moskva, M. Zlatoustinskij per., d. 10,
kv. 15, "EVROMARKPAT", pat.pov. I.A.
Veselitskoj, reg. № 0011**

(72) Inventor(s):

**ShAFFER Timoti D. (US),
RAJT Pamela Dzh. (US),
DEJVIS Debora Dzh. (US),
MAKDONALD Majkl F. (US)**

(73) Proprietor(s):

**EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS INK.
(US)****(54) METHOD OF REDUCING DEPOSITS IN POLYMERISATION VESSELS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing isoolefin polymer. The method involves a step for dissolving a catalyst system; providing at least one monomer or a mixture of comonomers in a reaction vessel, having polymerisation contact surfaces, the main part of which has average surface

roughness of less than 0.3 mcm (12 micro inches); feeding the dissolved catalyst into the reaction vessel and polymerisation of the at least one monomer or mixture of comonomers to obtain an isoolefin polymer.

EFFECT: reducing polymer deposits formed during polymerisation of isoolefin polymer.

20 cl, 2 tbl, 1 dwg

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННУЮ ЗАЯВКУ

По настоящей заявке испрашивается приоритет для предварительной заявки на патент US №60/969268, озаглавленной "Способ уменьшения отложений в полимеризационных сосудах", которая была подана 31 августа 2007 г. и содержание которой включено в настоящее описание в качестве ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу уменьшения полимерных отложений, которые образуются во время процессов полимеризации. Более конкретно настоящее изобретение относится к способу уменьшения накопления полимера на внутренних стенках реакционных сосудов, в которых используют растворенные катализаторы. Еще более конкретно настоящее изобретение относится к способу уменьшения отложений полимерной пленки на внутренних стенках реакционных сосудов во время низкотемпературной полимеризации, в которых используют растворенные катализаторы.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обычно изоолефиновые полимеры получают в процессах карбокатионной полимеризации при низких температурах, в интервале от 0 до -150°C. Вследствие выделения тепла во время полимеризации для отвода этого тепла, образующегося во время полимеризации, используют различные методы. Осуществление всех этих различных методов требует наличия большой площади поверхности для теплопереноса, для того чтобы температура полимеризационной суспензии оставалась постоянной или почти постоянной.

Однако во время некоторых процессов полимеризации может возникнуть ряд проблем, с которыми сталкиваются во время процесса. Во-первых, существует тенденция к образованию полимера или его осаждению на поверхностях реактора. Этот процесс образования или осаждения полимера происходит, когда полимер накапливается непосредственно на поверхностях реактора, и в настоящем описании носит название "осаждения пленки" или "отложения". Скорость осаждения пленки полимера на поверхностях реактора обычно пропорциональна скорости полимеризации, тогда как агломерирование частиц больше зависит от характеристик суспензии, характеристики потока, адгезии частиц и т.д. По мере того как осаждающаяся пленка накапливается, коэффициент теплопереноса между суспензией реактора и хладагентом уменьшается, что приводит к повышению полимеризационной температуры суспензии реактора. По мере того как температура суспензии реактора возрастает, процесс полимеризации становится менее стабильным, поскольку достижение целевой молекулярной массы полимерного продукта становится более затруднительным.

Более того, во время процессов карбокатионной полимеризации у полимерных частиц в реакторе может возникнуть тенденция к агломерации между собой и к накоплению на стенке реактора, поверхностях теплопереноса, на рабочем колесе (колесах) и мешалке (мешалках)/насосе (насосах). В настоящем описании это явление носит название "агломерации полимера", "агломерации частиц" или "агломерации". По мере роста реакционной температуры скорость агломерации быстро увеличивается. Агломерированные частицы проявляют тенденцию налипать, увеличиваться в размерах и образовывать отложения на всех поверхностях, с которыми они соприкасаются, в частности разгрузочных линиях реактора, а также любого теплообменного оборудования, которое применяют для отвода тепла экзотермической реакции полимеризации, что имеет решающее значение, поскольку

необходимо поддерживать низкотемпературные реакционные условия. Были предприняты другие попытки обратиться к этим проблемам в реакционных сосудах. Некоторыми примерами являются заявка на патент US 2005/0095176 (Hottovy), заявка на патент US 2005/0277748 (Kimoto и др.) и EP 0107127 A1 (фирма Sumitomo).

5 Hottovy описал реактор с циркуляцией, в котором во время полимеризации олефинов целью является предотвратить образование тонкодисперсных частиц или мелочи, когда процесс приемлем для сополимеризации этилена и более высокомолекулярного 1-олефина. Вначале генерируют полимеризацию, в которой на
10 реакторных стенках фактически создают пленку/покрытие с тем, чтобы частицы более крупных размеров, образующиеся во время целевой полимеризации, не отслаивались или отшелушивались с негладкой реакторной стенки.

Kimoto и др. описали способ полимеризации олефиновой мономерной системы с катализатором. Эта олефиновая мономерная система включает единственный
15 мономер или сочетание двух или большего числа мономеров, в котором мономеры определяют как этилен и более высокомолекулярные 1-олефины. Полимеризационный реактор обладает внутренней поверхностью, где среднеарифметическая шероховатость поверхности составляет 1,0 мкм или меньше. В описанных процессах полимеризации агломерации и осаждения пленки избегают также применением
20 твердого катализатора.

Фирмой Sumitomo описан способ полимеризации олефинов, в котором реакционные сосуды отделывают до определенной шероховатости поверхности, 2,5 мкм или меньше. В заявке на патент фирмы Sumitomo говорится, что в способе полимеризации
25 используют твердый катализатор, и конкретно речь идет о том, что с целью свести к минимуму любое накопление на реакционном сосуде катализатор должен обладать определенным размером частиц. Более того, в сосуд добавляют агент, содействующий уменьшению накопления полимера. В описанных процессах полимеризации в качестве
30 мономеров в мономерных системах используют этилен и более высокомолекулярные 1-олефины.

Другие представляющие интерес ссылки включают патенты US 3923765, 4049895 и 4192934.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

35 Объектом настоящего изобретения являются способы полимеризации и системы, в которых уменьшают осаждение пленки и агломерацию на стенках реакционного сосуда и поверхностях теплопередачи. В одном варианте объектом настоящего изобретения является уменьшение осаждения пленки и агломерации в
40 полимеризационных системах, в которых используют растворенный катализатор. В другом варианте объектом настоящего изобретения является уменьшение осаждения пленки и агломерации в низкотемпературных полимеризационных системах.

В настоящем описании представлен способ получения изоолефинового полимера полимеризацией. Этот способ включает стадии а) растворения каталитической
45 системы, б) обеспечения наличия в реакционном сосуде по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров, в) введения в реакционный сосуд растворенного катализатора и г) полимеризации по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров с получением изоолефинового полимера. Основная часть
50 полимеризационных контактных поверхностей в реакционном сосуде обладает среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм.

В другом варианте описанного способа полимеризационные контактные стенки реакционного сосуда обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности

меньше 0,2 мкм. В другом варианте контактные поверхности обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,1 мкм. Тем не менее в еще одном варианте полимеризационные контактные поверхности обладают

5 среднеарифметической шероховатостью поверхности в интервале от 0,10 до 0,2 мкм. В другом варианте описанного способа полимеризации полимеризация представляет собой карбокатионную полимеризацию.

Тем не менее в еще одном варианте описанного способа полимеризации полимеризация представляет собой процесс суспензионной полимеризации.

10 В одном варианте описанной полимеризации и в сочетании с любым из вышеописанных вариантов или аспектов катализатор, используемый в полимеризации, растворяют в разбавителе, и он обладает растворимостью в разбавителе по меньшей мере 95%. В другом варианте катализатор обладает

15 растворимостью в выбранном разбавителе по меньшей мере 99%. В другом варианте описанной полимеризации и в сочетании с любым из вышеописанных вариантов или аспектов полимеризация протекает при температуре ниже 0°C. В одном варианте температура полимеризации находится в пределах от -10°C до точки замерзания полимеризационной смеси.

20 В другом варианте описанной полимеризации и в сочетании с любым из вышеописанных вариантов или аспектов стадия обеспечения наличия каталитической системы включает растворение катализатора перед смешением катализатора с полимеризационным агентом.

25 В еще одном варианте описанной полимеризации и в сочетании с любым из вышеописанных вариантов или аспектов мономер или смесь сомономеров выбирают из группы, включающей углеводородные мономеры, гомополимеры, сополимеры и тройные сополимеры. В одном варианте смесь сомономеров включает изоолефиновый мономер с C₄ по C₆ и мультиолефин.

30 В настоящем описании представлен также способ получения изоолефинового полимера полимеризацией при низких температурах. Этот способ включает стадии а) обеспечения наличия каталитической системы, б) обеспечения наличия в реакционном сосуде по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров, в) совмещения в реакционном сосуде каталитической системы и полимеризационного агента и г)

35 полимеризации мономера или смеси сомономеров с получением изоолефинового полимера. Полимеризация протекает при температуре ниже 0°C. Более того, основная часть полимеризационных контактных поверхностей в реакционном сосуде обладает среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм. В одном варианте описанного способа низкотемпературной полимеризации

40 полимеризационные контактные поверхности реакционного сосуда обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,1 мкм. Тем не менее в другом варианте низкотемпературной полимеризации полимеризационные контактные поверхности реакционного сосуда обладают

45 среднеарифметической шероховатостью поверхности в интервале от 0,10 до 0,2 мкм. Тем не менее в еще одном варианте низкотемпературной полимеризации полимеризационные контактные поверхности реакционного сосуда обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности в интервале от 0,10 до 0,2 мкм.

50 В одном описанном варианте представленной выше низкотемпературной полимеризации или любом из вышеприведенных его аспектов температура полимеризации находится в пределах от -10°C до точки замерзания полимеризационной смеси. В одном варианте температура полимеризации находится в

пределах от -25 до -120°C.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Изобретение далее описано в качестве примера со ссылкой на прилагаемый чертеж, который представляет собой график зависимости степени пленкообразования от шероховатости поверхности сосуда.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Далее описаны различные конкретные варианты, версии и примеры выполнения изобретения, включающие предпочтительные варианты и определения, которые представлены в настоящем описании с целью понимания сущности заявленного изобретения. Для определения нарушения объема "изобретения" следует обратиться к любому одному или нескольким пунктам прилагаемой формулы изобретения, включая их эквиваленты и элементы или ограничения, которые эквивалентны тем, что перечислены.

Объектом настоящего изобретения являются способы и системы полимеризации, в которых уменьшают осаждение пленки и агломерацию на стенках реакционного сосуда и поверхностях теплопередачи. В другом варианте объектом настоящего изобретения является уменьшение осаждения пленки и агломерации в низкотемпературных полимеризационных системах. Тем не менее в еще одном варианте объектом настоящего изобретения является уменьшение осаждения пленки и агломерации в полимеризационных системах, в которых используют комплексный или растворенный катализатор.

Мономеры, которые могут быть полимеризованы в карбокатионной полимеризации олефинов, включают любой углеводородный мономер, который можно полимеризовать с применением настоящего изобретения. Предпочтительные мономеры включают один или несколько олефинов, альфа-олефинов, дизамещенных олефинов, изоолефинов, сопряженных диенов, несопряженных диенов, стиролов и/или замещенных стиролов и простых виниловых эфиров. Изоолефин относится к любому олефиновому мономеру, обладающему двумя заместителями на одном и том же углеродном атоме, в то время как мультиолефин относится к любому мономеру, обладающему двумя двойными связями. Стирол может быть замещен (в кольце) алкильной, арильной, галогенидной или алкоксидной группой. В предпочтительном варианте мономер содержит от 2 до 20 углеродных атомов, более предпочтительно от 2 до 9, еще более предпочтительно от 3 до 9 углеродных атомов. Примеры предпочтительных олефинов включают стирол, пара-алкилстирол, пара-метилстирол, альфа-метилстирол, дивинилбензол, диизопропенилбензол, изобутилен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-пентен, изопрен, бутадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, β -пинен, мирцен, 6,6-диметилфульвен, гексадиен, циклопентадиен, пиперилен, метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир и т.п.

Мономером могут служить также сочетания двух или большего числа мономеров. В качестве мономеров могут также быть использованы стирольные блок-сополимеры.

Предпочтительные блок-сополимеры включают сополимеры стиролов, таких как стирол, пара-метилстирол, альфа-метилстирол, и диолефины с C₄ по C₃₀, такие как изопрен, бутадиен и т.п. Особенно предпочтительные сочетания мономеров включают изобутилен и пара-метилстирол, изобутилен и изопрен, а также гомополимеры изобутилена.

Мономеры могут содержаться в полимеризационной среде в количестве, находящемся в интервале от 75 до 0,01 мас.% в одном варианте, по другому варианту от 60 до 0,1 мас.%, по другому варианту от 40 до 0,2 мас.%, по другому варианту от 30

до 0,5 мас.%, по другому варианту от 20 до 0,8 мас.% и от 15 до 1 мас.% в еще одном варианте.

Изоолефиновые полимеры получают в процессах карбокатионной полимеризации. Особенно важное значение имеет бутилкаучук, который представляет собой
 5 сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена. Бутилкаучук получают низкотемпературной катионной полимеризацией, при проведении которой для получения высокомолекулярного бутилкаучука обычно требуется, чтобы изобутилен обладал степенью чистоты >99,5 мас.%, а изопрен обладал степенью чистоты >98,0
 10 мас.%.

В одном варианте бутильные полимеры получают реакцией в смеси сомономеров, смеси, включающей по меньшей мере (1) изоолефиновый мономерный компонент с C₄ по C₆, такой как изобутен, с (2) мультиолефиновым или сопряженным диеновым
 15 мономерным компонентом. Изоолефин с C₄ по C₆ может представлять собой один или несколько из изобутена, 2-метил-1-бутена, 3-метил-1-бутена, 2-метил-2-бутена и 4-метил-1-пентена. Мультиолефином может служить сопряженный диен с C₄ по C₁₄, такой как изопрен, бутадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, β-пинен, мирцен, 6,6-диметилфульвен, гексадиен, цикlopентадиен и пиперилен.

Результатом осуществления описанного способа полимеризации могут также быть
 20 тройные сополимеры и четверные сополимеры, включающие любое сочетание мономеров, перечисленных выше. Предпочтительные тройные сополимеры и четверные сополимеры включают полимеры, содержащие изобутилен, изопрен и дивинилбензол; полимеры, содержащие изобутилен, пара-алкилстирол
 25 (предпочтительно пара-метилстирол) и изопрен; полимеры, содержащие цикlopентадиен, изобутилен и пара-алкилстирол (предпочтительно пара-метилстирол); полимеры изобутилена, цикlopентадиена и изопрена; полимеры, содержащие цикlopентадиен, изобутилен и метилциклопентадиен; полимеры,
 30 содержащие изобутилен, пара-метилстирол и цикlopентадиен.

Каталитические системы, которые могут быть использованы для описанного способа полимеризации, включают любую кислоту (кислоты) Льюиса или другой комплекс (комплексы) металла, используемый для катализа полимеризации
 35 мономеров, описанных выше, и могут включать по меньшей мере один инициатор и необязательный другой небольшой каталитический компонент (компоненты). Более того, компоненты каталитической системы растворимы в разбавителе, используемом для полимеризации. Когда речь идет о растворимости каталитических компонентов, имеется в виду способность компонента растворяться или равномерно размешиваться
 40 в разбавителе и становиться молекулярно или ионно диспергированным в разбавителе. Эти каталитические компоненты должны обладать такой растворимостью в разбавителе, при которой в разбавителе молекулярно или ионно диспергируют по меньшей мере 95% компонента. В другом варианте каталитические
 45 компоненты обладают растворимостью по меньшей мере 98% и, однако, в еще одном варианте каталитические компоненты обладают растворимостью по меньшей мере 99%, тем не менее в другом варианте каталитические компоненты обладают растворимостью по меньшей мере 99,5%.

В качестве кислоты Льюиса (также называемой соинициатором или катализатором)
 50 может служить любая кислота Льюиса на основе металлов групп 4, 5, 13, 14 и 15 Периодической таблицы элементов, включая бор, алюминий, галлий, индий, титан, цирконий, олово, ванадий, мышьяк, сурьму и висмут. Для специалиста в данной области техники очевидно, что такими металлами являются алюминий, бор и титан,

причем целевым является алюминий. Иллюстрирующие примеры включают AlCl_3 , (алкил) AlCl_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 . Особенно предпочтительными кислотами Льюиса могут быть любые из тех, которые могут быть использованы в процессе катионной полимеризации с получением

5 изобутиленовых сополимеров, включая трихлорид алюминия, трибромид алюминия, этилалюмодинхлорид, этилалюмосесквихлорид, диэтилалюмохлорид, метилалюмодинхлорид, метилалюмосесквихлорид, диметилалюмохлорид, трифторид бора, тетрахлорид титана и т.д., причем предпочтительны этилалюмодинхлорид и

10 этилалюмосесквихлорид. Принимая во внимание сущность изобретения, приемлемыми кислотами Льюиса являются также такие кислоты Льюиса, как метилалюмоксан (MAO), и специально созданные слабо координационными кислоты Льюиса, такие как $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Инициаторы, которые могут быть использованы при выполнении настоящего

15 изобретения, представляют собой те инициаторы, которые способны к комплексообразованию в приемлемом разбавителе с выбранной кислотой Льюиса, в результате чего получают комплекс, который быстро взаимодействует с выбранными мономерами с образованием растущей полимерной цепи. Иллюстрирующие примеры

20 включают кислоты Бренстеда, такие как H_2O , HCl , RCOOH (где R обозначает алкильную группу), и алкилгалогениды, такие как $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и (2-хлор-2,4,4-триметилпентан). Позднее для иницирования полимеризации изобутилена нашли применение комплексы переходных металлов, такие как металлоцены и другие

25 такие материалы, которые могут выполнять функции каталитических систем с единственным участком, в частности когда их активируют слабо координационными кислотами Льюиса или солями кислот Льюиса.

В предпочтительном варианте кислота Льюиса содержится в пределах от примерно 0,1 крата молей присутствующего инициатора до примерно 200 крат молей

30 присутствующего инициатора. В еще одном предпочтительном варианте кислота Льюиса содержится в пределах от примерно 0,8 крата молей присутствующего инициатора до примерно 20 крат молей присутствующего инициатора. В предпочтительном варианте инициатор содержится в пределах от примерно 0,1 до

35 примерно 10^{-6} моля на литр. Совершенно очевидно, что объемом настоящего изобретения охватываются тем не менее более значительные или меньшие количества инициатора.

Количество используемого катализатора обычно зависит от целевых молекулярной массы и молекулярно-массового распределения получаемого полимера. Как правило,

40 интервал составляет от примерно 1×10^{-6} до 3×10^{-2} моля/л, а наиболее предпочтительно от 10^{-4} до 10^{-3} моля/л.

В одном варианте реактор и каталитическая система по существу свободны от воды. Под практическим отсутствием воды подразумевают ее содержание меньше 30

45 част./млн (в пересчете на общую массу каталитической системы), предпочтительно меньше 20 част./млн, предпочтительнее меньше 10 част./млн, предпочтительнее меньше 5 част./млн, предпочтительнее меньше 1 част./млн. Однако когда воду выбирают в качестве инициатора, ее добавляют в каталитическую систему таким

50 образом, чтобы ее содержание составляло больше 30 част./млн, предпочтительно больше 40 част./млн, а еще более предпочтительно больше 50 част./млн (в пересчете на общую массу каталитической системы).

Разбавитель или разбавительную смесь выбирают, основываясь на ее растворимости в полимере. Некоторые разбавители в полимере растворимы.

Предпочтительные разбавители характеризуются растворимостью в полимере от низкой до ее отсутствия.

Упомянутые в настоящем описании приемлемые разбавители включают галоидированные углеводороды, преимущественно хлорированные и/или фторированные углеводороды и т.п. Конкретные примеры включают, хотя ими их список не ограничен, галоидированные варианты пропана, изобутана, пентана, метилциклопентана, изогексана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2-метилбутана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, 2-метилгексана, 3-метилгексана, 3-этилпентана, 2,2-диметилпентана, 2,3-диметилпентана, 2,4-диметилпентана, 3,3-диметилпентана, 2-метилгептана, 3-этилгексана, 2,5-диметилгексана, 2,2,4-триметилпентана, октана, гептана, бутана, этана, метана, нонана, декана, додекана, ундекана, гексана, метилциклогексана, циклопропана, циклобутана, циклопентана, метилциклопентана, 1,1-диметилциклопентана, цис-1,2-диметилциклопентана, транс-1,2-диметилциклопентана, транс-1,3-диметилциклопентана, этилциклопентана, циклогексана, метилциклогексана, бензола, толуола, ксилола, орто-ксилола, пара-ксилола и мета-ксилола, предпочтительно хлорированные варианты вышеперечисленных веществ, а более предпочтительно фторированные варианты всех вышеперечисленных веществ. Могут быть также использованы бромированные варианты вышеперечисленных веществ. Конкретные примеры включают метилхлорид, метиленхлорид, этилхлорид, пропилахлорид, бутилхлорид, хлороформ и т.п.

В качестве разбавителей при выполнении настоящего изобретения может быть использован фторуглеводород (фторуглеводороды) (самостоятельно или в сочетании с разбавителями). Принимая во внимание цели настоящего изобретения и прилагаемую формулу изобретения, под фторуглеводородами ("ФУВ") подразумевают насыщенные или ненасыщенные соединения, состоящие по существу из атомов водорода, углерода и фтора, при условии, что они содержат по меньшей мере один углеродный атом, по меньшей мере один водородный атом и по меньшей мере один атом фтора. Конкретные примеры включают фторметан, дифторметан, трифторметан, 1,1-дифторэтан, 1,1,1-трифторэтан и 1,1,1,2-тетрафторэтан. В одном варианте ФУВ используют в сочетании с хлорированным углеводородом, таким как метилхлорид. Дополнительные варианты включают применение ФУВ в сочетании с гексанами или метилхлоридом и гексанами. В еще одном варианте ФУВ используют в сочетании с одним или несколькими газами, инертными в отношении полимеризации, такими как диоксид углерода, азот, водород, аргон, неон, гелий, криптон, ксенон и/или другие инертные газы, которые при входе в реактор в предпочтительном варианте находятся в жидком состоянии. Предпочтительные газы включают диоксид углерода и/или азот.

В одном варианте разбавитель включает неперфторированные соединения или разбавитель представляет собой неперфторированный разбавитель. Перфторированные соединения включают атомы углерода и фтора. Однако в другом варианте когда разбавитель включает смесь, эта смесь может содержать перфторированные соединения. В предпочтительном варианте катализатор, мономер и разбавитель содержатся в одной фазе или вышеупомянутые компоненты способны смешиваться с разбавителем так, как это изложено с дополнительными подробностями ниже. В другом варианте смесь может также включать те соединения, которые содержат атомы хлора, фтора и углерода.

В другом варианте в качестве разбавителей в сочетании с другими разбавителями,

такими как ФУВ, можно использовать нереакционноспособные олефины. Примеры включают, хотя ими их список не ограничен, этилен, пропилен и т.п.

В другом варианте разбавители, включающие ФУВ, используют в сочетании с одним или несколькими нитрованными алканами, включающими нитрованные линейные, циклические и разветвленные алканы с C_1 по C_{40} . Предпочтительные нитрованные алканы включают, хотя ими их список не ограничен, нитрометан, нитроэтан, нитропропан, нитробутан, нитропентан, нитрогексан, нитрогептан, нитрооктан, нитродекан, нитрононан, нитрододекан, нитроундекан, нитроциклометан, нитроциклоэтан, нитроциклопропан, нитроциклобутан, нитроциклопентан, нитроциклогексан, нитроциклогептан, нитроциклооктан, нитроциклодекан, нитроциклононан, нитроциклододекан, нитроциклоундекан, нитробензол, а также ди- и тринитроварианты вышеперечисленных веществ.

Способ полимеризации может быть осуществлен проведением непрерывных или периодических процессов. Возможные реакторы для этого способа включают любой реактор, выбранный из группы, к которой относятся проточный реактор непрерывного действия с мешалкой, реактор с поршневым потоком, трубчатый реактор и реактор бассейного типа с самоохлаждением за счет кипения.

Во время полимеризации тепло отводят применением поверхностей теплопередачи, где полимеризация протекает с одной стороны поверхности теплопередачи, а хладагент содержится с другой стороны. Пример представляет собой реактор, у которого трубки, содержащие хладагент, проходят внутри реакторной полимеризационной зоны. Другим примером является, по-видимому, устройство, в котором полимеризация протекает внутри трубы, а хладагент содержится вне трубы, в кожухе.

Настоящее изобретение может быть также выполнено в реакторах периодического действия, где в реактор загружают мономеры, разбавитель и катализатор и затем полимеризацию проводят до завершения (в частности, резким охлаждением), после чего выделяют полимер.

В некоторых вариантах изобретение выполняют с применением метода суспензионной полимеризации. Способы полимеризации по изобретению могут представлять собой способы катионной полимеризации. Полимеризацию проводят в виде непрерывного процесса полимеризации, в котором катализатор, мономер (мономеры) и разбавитель находятся в виде единственной фазы. В суспензионной полимеризации мономеры, катализатор (катализаторы), инициатор (инициаторы) все способны смешиваться в разбавителе или смеси разбавителей, т.е. составляют одну фазу, в то время как полимер осаждается из разбавителя с хорошим отделением от разбавителя.

Когда применяют реактор резервуарного типа с мешалкой и непрерывной подачей сырья, этот реактор обычно снабжают эффективным перемешивающим средством, таким как турбинный смеситель или рабочее колесо (колеса), внешней охлаждающей рубашкой, и/или внутренними охлаждающими трубками, и/или змеевиками или другим средством отвода тепла полимеризации, для того чтобы сохранить целевую реакционную температуру, впускным средством (таким как впускные патрубки) для мономеров, разбавителей и катализаторов (объединенные или отдельные), температурными датчиками и переточным или выпускным патрубком для отходящего потока, по которому, помимо прочего, полимер, разбавитель и непрореагировавшие мономеры отводят в накопительный барабан или емкость резкого охлаждения. В предпочтительном варианте для освобождения от воздуха и влаги реактор продувают.

В предпочтительном варианте реакторы конструируют с целью обеспечить хорошее смешение катализатора и мономеров внутри реактора, хорошую турбулентцию через или внутри теплопередающих трубок или змеевиков и достаточный поток текучей среды во всем реакционном объеме, для того чтобы избежать избыточного накопления полимера или его выделения из разбавителя.

В соответствии с изобретением с целью уменьшить осаждение пленки и агломерацию на поверхностях теплопередачи реакционного сосуда (независимо от того, являются ли такие поверхности теплопередачи внутренними поверхностями/стенками большого сосуда или внутренними или внешними стенками/поверхностями теплообменных трубок в реакционном сосуда) поверхности теплопередачи отделяют до такой степени, при которой они обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности (R_a) не больше 0,5 мкм (20 мкдюймов), предпочтительно не больше 0,3 мкм (12 мкдюймов). Однако в еще одном варианте среднеарифметическая шероховатость поверхностей теплообмена не превышает 0,20 мкм (7,5 мкдюйма). Тем не менее в другом варианте среднеарифметическая шероховатость поверхности не превышает 0,10 мкм (4 мкдюйма).

Поверхности теплопередачи сосуда в соответствии с настоящим изобретением включают все поверхности, находящиеся внутри реакционного сосуда (исключая у впускного приспособления для любого потока исходных материалов, переточного или разгрузочного трубопровода), которые могут вступать в контакт с компонентами полимеризационной системы непосредственно перед, во время и после завершения полимеризации и которые способны к теплопереносу. В минимальном варианте до вышеуказанной целевой среднеарифметической шероховатости поверхности отделяют по меньшей мере 50% всех поверхностей теплопередачи в реакционном сосуда. В предпочтительном варианте целевой отделкой обладают по меньшей мере 80% всех поверхностей теплопередачи в сосуда. В еще более предпочтительном варианте целевой отделкой обладают по меньшей мере 95% всех поверхностей теплопередачи в сосуда. В большом реакционном сосуда для относительно низких уровней суспензии не все поверхности теплопередачи реакционного сосуда могут характеризоваться активным контактом с суспензией. Те поверхности, которые контактируют с суспензией, также могут быть определены как полимеризационные контактные поверхности. До вышеуказанной целевой среднеарифметической шероховатости поверхности отделяют основную часть полимеризационных контактных поверхностей. В одном варианте до вышеуказанной целевой среднеарифметической шероховатости поверхности отделяют по меньшей мере 80% полимеризационных контактных поверхностей. В другом варианте до вышеуказанной целевой среднеарифметической шероховатости поверхности отделяют по меньшей мере 90%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 97%, полимеризационных контактных поверхностей.

Другие поверхности реакционного сосуда, которые контактируют с компонентами полимеризационной смеси, такие как у резервуарной мешалки, также могут обладать отделкой с вышеуказанными средними значениями шероховатости поверхности. Достижение целевых средних значений шероховатости поверхности может быть осуществлено микрополировкой поверхности сосуда. Более того, если необходимо, то после того как реакционный сосуда применяют в процессе в течение некоторого периода времени, может оказаться необходимой повторная отделка поверхностей теплопередачи сосуда. В этих обстоятельствах поверхности должны быть повторно

отделаны до вышеупомянутой среднеарифметической шероховатости поверхности.

Температуру реакции полимеризации выбирают с учетом целевой молекулярной массы полимера и мономера, который должен быть полимеризован, а также технологических и экономических соображений, например скорости, температурного контроля и т.д. Температура во время полимеризации составляет ниже 0°C, предпочтительно находится в пределах между -10°C и точкой замерзания суспензии в одном варианте и от -25 до -120°C в другом варианте. Однако в еще одном варианте температура полимеризации составляет от -40 до -100°C и от -70 до -100°C в другом варианте. Тем не менее в еще одном целесообразном варианте этот температурный диапазон составляет от -80 до -100°C. В разных реакционных условиях обычно получают продукты с разными молекулярными массами. Синтез целевого реакционного продукта может быть осуществлен путем отслеживания хода реакции исследованием проб, периодически отбираемых во время реакции.

В одном варианте температура полимеризации находится в пределах 10°C выше точки замерзания разбавителя, в другом варианте в пределах 8°C выше точки замерзания разбавителя, в еще одном варианте в пределах 6°C выше точки замерзания разбавителя, однако в еще одном варианте в пределах 4°C выше точки замерзания разбавителя, тем не менее в еще одном варианте в пределах 2°C выше точки замерзания разбавителя, а в другом варианте в пределах 1°C выше точки замерзания разбавителя.

Порядок введения в контакт между собой мономерсодержащего потока исходного материала, катализатора, инициатора и разбавителя можно варьировать. В одном варианте с использованием инициатора и кислоты Льюиса проводят предварительное комплексообразование смешением между собой в выбранном разбавителе в течение предписанного количества времени, в интервале от 0,01 с до 10 ч, а затем через сопло для катализатора или инъекционное устройство инжектируют в реактор непрерывного действия. В еще одном варианте кислоту Льюиса и инициатор вводят в реактор отдельно. Тем не менее в другом варианте перед инъекцией в реактор инициатор смешивают с исходными мономерами. В целесообразном варианте перед вхождением мономеров в реактор мономер не вводят в контакт с кислотой Льюиса или кислотой Льюиса, объединенной с инициатором. Во всех описанных способах катализатор растворяют либо перед введением с мономером или смесью сомономеров, либо после введения с мономером или смесью сомономеров.

Когда инициатору и кислоте Льюиса предоставляют возможность для предварительного комплексообразования смешением между собой в выбранном разбавителе, это происходит при температурах в пределах от 80°C до точки замерзания разбавителя и продолжительности контактирования перед инъекцией в реактор в пределах от 0,01 с до нескольких часов и в пределах от 0,1 с до 5 мин, предпочтительно меньше 3 мин, предпочтительнее в пределах от 0,2 с до 1 мин.

Общую продолжительность пребывания в реакторе можно варьировать, причем время зависит от многих факторов, включая, хотя ими их список не ограничен, активность и концентрацию катализатора, концентрацию мономера, скорость подачи сырья, производительность, реакционную температуру и целевую молекулярную массу. Продолжительность пребывания обычно находится в пределах от примерно нескольких секунд до пяти часов, а как правило, в пределах от примерно 10 до 60 мин. Переменные, влияющие на продолжительность пребывания, включают скорости подачи мономера и разбавителя и общий объем реактора.

Создаваемое соотношение между катализатором и мономером является обычным в

данной области техники для процессов карбокатионной полимеризации. В одном варианте выполнения изобретения значения мольных соотношений между мономером и катализатором, как правило, составляют от 500 до 10000 и в интервале от 2000 до 6500 в другом варианте. Тем не менее в другом целевом варианте значение мольного соотношения между кислотой Льюиса и инициатором составляет от 0,5 до 10 или от 0,75 до 8. Общая концентрация инициатора в реакторе, как правило, составляет от 5 до 300 част./млн или от 10 до 250 част./млн. В одном варианте концентрация инициатора в каталитическом исходном потоке, как правило, составляет от 50 до 3000 част./млн. Другой путь отразить количество инициатора в реакторе состоит в том, чтобы указать его количество относительно полимера. В одном варианте оно составляет от 0,25 до 20 молей полимера/моль инициатора и от 0,5 до 12 молей полимера/моль инициатора в другом варианте.

Реактор обычно содержит достаточные количества каталитической системы для катализа полимеризации содержащего мономеры потока исходных материалов, благодаря чему получают достаточное количество полимера, обладающего целевыми характеристиками. В одном варианте поток исходных материалов содержит мономеры в общей концентрации больше 20 мас.% (в пересчете на общую массу мономеров, разбавителя и каталитической системы), больше 25 мас.% в другом варианте. Тем не менее в еще одном варианте поток исходных материалов обычно содержит мономеры в концентрации от 30 до 50 мас.% в пересчете на общую массу мономера, разбавителя и каталитической системы.

Эффективность катализатора (на основе кислоты Льюиса) в реакторе поддерживают в пределах от 10000 до 300 фунтов полимера/фунт катализатора, а целесообразно в интервале от 4000 до 1000 фунтов полимера/фунт катализатора, путем регулирования молярного соотношения между кислотой Льюиса и инициатором.

В одном варианте полимеризация способных к карбокатионной полимеризации мономеров (в частности, полимеризация изобутилена и изопрена с получением бутилкаучука) включает несколько стадий. Во-первых, подготавливают реактор, в котором имеется рабочее колесо центробежного насоса, способное создавать восходящий или нисходящий поток. Рабочее колесо центробежного насоса, как правило, приводится от электродвигателя с измеряемой амперной нагрузкой. Реактор, как правило, оборудован параллельными вертикальными реакционными трубками внутри рубашки, содержащей жидкий этилен. Общий внутренний объем, включая эти трубки, составляет от больше 30 до 50 л, более типично от 5000 до 8000 л, обуславливая, таким образом, возможность проводить реакции полимеризации в большом объеме. В таком реакторе для отвода тепла реакции полимеризации от образующейся суспензии, как правило, используют жидкий этилен. Рабочее колесо центробежного насоса поддерживает в реакционных трубках постоянный поток суспензии, разбавителя, каталитической системы и непрореагировавших мономеров. В реактор вводят поток исходного материала, включающего способный к катионной полимеризации мономер (мономеры) (такой как изопрен и изобутилен) в полярном разбавителе, причем этот поток исходного материала включает меньше 0,0005 мас.% образующих кремниевый катион соединений и, как правило, свободен от ароматических мономеров. Затем в реактор вводят каталитическую систему, включающую кислоту Льюиса и инициатор, содержащиеся при значении молярного соотношения от 0,50 до 10,0. Внутри реактора потоку исходных мономеров и каталитической системе предоставляют возможность контактировать между собой,

причем в результате протекающей таким образом реакции образуется суспензия полимера (такого как бутилкаучук), причем концентрация сухого вещества в этой суспензии составляет от 20 до 50 об.%. Наконец, полученному таким образом полимеру (такому как бутилкаучук) предоставляют возможность выходить из
 5 реактора через выпускное приспособление или по переливной линии при одновременном предоставлении возможности потоку исходного материала продолжать поступать, обуславливая, таким образом, непрерывность суспензионной полимеризации. Выполнение настоящего изобретения улучшает этот процесс по ряду
 10 параметров, например уменьшением в конечном счете количества полимера, аккумулирующегося на стенках реактора, теплообменных поверхностях, мешалках и/или импеллере (импеллерах) и в выпускной линии или выпускном отверстии, как это определяют по несогласованностям или "скачкам" давлений.

Полимер, получаемый по одному из вариантов, представляет собой
 15 полиизобутилен-изопреновый полимер (бутилкаучук), который обладает значением молекулярно-массового распределения от примерно 2 до 5 и ненасыщенностью от 0,5 до 2,5 моля на 100 молей мономерных звеньев. Этот продукт может быть подвергнут последующему галоидированию с получением галоидированного бутилкаучука.

Настоящее изобретение далее проиллюстрировано с помощью следующих примеров.

Процессы полимеризации проводили в реакторе лабораторного масштаба непрерывного действия, выполненного из нержавеющей стали и сконструированного
 25 для возможности введения исходных мономера и катализатора, а также непрерывного удаления полимерного продукта. Смешение обеспечивали трехлопастным рабочим колесом, смонтированным на валу из нержавеющей стали и приводимым от внешнего электромотора. Ротор электромотора вращался со скоростью от 1200 до 1600 об/мин. Этот реактор был также оборудован термопарой, для того чтобы следить за
 30 температурой содержимого реактора. Реактор охлаждали до целевой реакционной температуры погружением реактора в сборе в пентановую или изогесановую баню в перчаточной камере с инертной атмосферой. Температуру перемешиваемой углеводородной бани регулировали с точностью до $\pm 2^\circ\text{C}$. Весь аппарат, находившийся в жидком контакте с реакционной средой, перед применением сушили
 35 при 120°C и охлаждали в азотной атмосфере.

В приведенных ниже примерах полимеризации применяли три реактора, которые отличались только отделкой внутренней реакторной поверхности. Один реактор использовали как эталонный. Оба других реактора подвергали электрополировке до
 40 разных конечных отделок поверхности, которые охарактеризовывали среднеарифметической шероховатостью поверхности, R_a . Эту среднеарифметическую шероховатость поверхности каждого реактора определяли с помощью профилометра Mahr Pocket Surf. На по меньшей мере шести разных участках реакторной поверхности производили в пределах от шести до двадцати одного
 45 отдельного измерения. Затем значения R_a , полученные в результате каждого из этих измерений, усредняли и представляли в таблице 1 для каждого реактора совместно со стандартным отклонением от этих значений.

Таблица 1		
Реактор	Среднее значение R_a , мкм	+/-
А	0,33	0,09
Б	0,18	0,04
В	0,10	0,04

Изобутилен (фирмы Matheson или ExxonMobil) и метилхлорид (фирмы Air Gas) сушили пропусканием газа через три колонки из нержавеющей стали, содержавшие оксид бария, конденсировали и собирали в виде жидкостей в перчаточной камере. По
 5 другому варианту метилхлорид сушили добавлением триэтилалюминия в жидкость при низкой температуре и в дальнейшем дистиляцией метилхлорида из этого раствора под давлением его собственных паров. 1,1,1,2-Тетрафторэтан (134a) (фирмы National Refrigerants) сушили пропусканием газа через три колонки из
 10 нержавеющей стали, содержавшие молекулярные сита 3 Å, конденсировали и собирали в виде жидкости в перчаточной камере. Изопрен (фирмы Aldrich) перед применением либо дистиллировали, либо использовали в поставляемом виде. Изопрен вводили в мономерное сырье в количестве 2,8 мас.% относительно изобутилена. Растворы HCl готовили либо в метилхлориде, либо в продукте 134a растворением газообразного HCl
 15 (фирмы Aldrich, 99%-ной чистоты) в конденсированной жидкости при низкой температуре. Концентрацию HCl в этих приготовленных растворах определяли по стандартным методам титрования. В приведенных ниже примерах разбавленная композиция, называемая "смесью", представляет собой смесь 50/50 по массе
 20 продукта 134a и метилхлорида.

Процессы суспензионной сополимеризации проводили вначале приготовлением исходных мономеров и катализатора. Мономерный исходный материал готовили в стеклянном или металлическом резервуаре, он включал изобутилен, изопрен, выбранный разбавитель и этанол. Катализаторный исходный материал готовили для
 25 каждой сополимеризации в отдельном резервуаре. Этот катализаторный исходный материал готовили добавлением predetermined количества расходного раствора HCl и углеводородного раствора этилалюмохлорида (ЭАДХ). Значение молярного соотношения ЭАДХ/HCl в катализаторном исходном материале во всех примерах составляло 3,0.

Для начала процесса полимеризации также готовили и загружали в реактор мономерный исходный материал. Концентрация мономера в этой исходной порции была равной 10 мас.% для изобутилена. В этот начальный мономерный исходный материал также вводили изопрен в количестве 2,8 мас.% относительно изобутилена.
 35 Все исходные материалы охлаждали до такой же температуры, как в реакторе, с использованием охлажденной углеводородной бани перчаточной камеры. Процессы полимеризации в смеси проводили при реакторной температуре примерно $-75 \pm 3^\circ\text{C}$. Вблизи начала полимеризации температуру бани понижали на несколько градусов для достижения исходной разницы температуры между реактором и содержимым бани.
 40 Процессы сополимеризации начинали введением катализатора. Для того чтобы обеспечить целевую температуру полимеризации в эксперименте скорость потока катализатора регулировали с достижением постоянной разницы температуры между реактором и баней. Для содействия достижению целевой температуры полимеризации температуру бани необязательно понижали. Добавляемый мономерный исходный
 45 материал из резервуара вводили в реактор приблизительно спустя 10 мин после начала реакции, о чем свидетельствовало образование осаждавшихся полимерных частиц (частицы суспензии). Эксперимент продолжали до тех пор, пока в резервуаре не истощался мономерный исходный материал, или до тех пор, пока не расходовали
 50 целевое количество мономерного исходного материала. Обычно среднее превращение мономера в этих экспериментах было больше чем 75%, а временами было таким высоким, как 99%.

В конце эксперимента реактор от содержимого освобождали, а полимерную пленку на стенке сосуда ниже границы раздела пара/жидкости собирали, сушили и взвешивали. Также собирали, сушили и взвешивали все количество полимера, полученного во время эксперимента. Далее для каждого эксперимента делением массы (в миллиграммах, мг) пленки на стенке на массу (в граммах, г) общего количества полимера, полученного в эксперименте, рассчитывали степень пленкообразования. Значения степени пленкообразования, приведенные ниже, выражены в миллиграммах пленки на грамм полученного полимера. Для демонстрации ряда значений степени пленкообразования, достигнутых в данном реакторе, они приведены в таблице 2, где представлено несколько примеров для каждого реактора с определенной гладкостью стенки. Затем данные для каждого реактора с определенной гладкостью стенки могли быть усреднены и представлены в графической форме с "усами", указывающими максимум низких значений, полученных для данного реактора (см. чертеж).

Таблица 2					
Эксперимент	Электрополировка	Стенка реактора, среднее R_a (мкм)	M_w продукта	MMP продукта	Степень пленкообразования (мг пленки/г полимера)
1	N	0,33	113	3,0	2,4
2	N	0,33	252	3,5	3,9
3	N	0,33	125	2,6	3,6
4	N	0,33	147	3,3	3,9
5	N	0,33	153	2,7	3,2
6	N	0,33	285	2,9	3,4
7	N	0,33	216	2,8	3,1
8	Y	0,18	209	2,9	0,71
9	Y	0,18	153	2,8	0,94
10	Y	0,18	173	3,3	0,70
11	Y	0,18	136	2,9	1,98
12	Y	0,18	143	3,3	1,13
13	Y	0,18	200	3,6	1,06
14	Y	0,18	165	3,1	1,29
15	Y	0,18	214	3,8	1,14
16	Y	<0,10	227	3,1	0,93
17	Y	<0,10	294	3,3	0,87
18	Y	<0,10	288	3,1	0,90
19	Y	<0,10	161	3,7	0,65
20	Y	<0,10	153	3,6	0,63
21	Y	<0,10	215	3,9	0,92

Несмотря на то что поверхность со средней шероховатостью примерно 1,0 мкм специалисты в данной области техники рассматривают как гладкую, когда средняя шероховатость поверхности составляет меньше примерно 0,3 мкм, нарастание пленки оказывается значительно уменьшенным. Как очевидно из чертежа, для иллюстративных процессов полимеризации нарастание пленки уменьшалось почти на две трети. При самом высоком уровне продемонстрированной средней шероховатости поверхности 0,33 мкм даже в условиях отмеченного нарастания пленки полученный продукт соответствовал целевым критериям для продукта. При средней шероховатости поверхности примерно 0,18 мкм до предположительного достижения того нарастания пленки, которое сопоставимо с более шероховатой поверхностью стенки сосуда, могут быть получены более значительные количества продукта. Хотя приведенные выше иллюстративные процессы полимеризации проводили в

лабораторном масштабе, можно определить их применимость для полномасштабных непрерывных процессов суспензионной полимеризации. В ходе проведения непрерывной суспензионной полимеризации в реакционном сосуде, обладающем стенками со среднеарифметической шероховатостью поверхности не больше 0,20 мкм, скорость нарастания пленки на стенках сосуда уменьшается. При истечении более значительного времени до тех пор, пока накопление становится неприемлемым или начинает нежелательно влиять на целевую полимеризацию, непрерывный суспензионный процесс можно проводить в течение более длительного времени между остановками для очистки.

Формула изобретения

1. Способ получения изоолефинового полимера полимеризацией, включающий стадии растворения каталитической системы; обеспечения наличия по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров в реакционном сосуде, обладающем полимеризационными контактными поверхностями, основная часть которых обладает среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм (12 мкдюймов); введения растворенного катализатора в реакционный сосуд и полимеризации по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров с получением изоолефинового полимера.

2. Способ по п.1, в котором полимеризационные контактные поверхности реакционного сосуда обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,2 мкм (7,5 мкдюйма).

3. Способ по п.1 или 2, в котором полимеризационные контактные поверхности реакционного сосуда обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,1 мкм (4 мкдюйма).

4. Способ по п.1 или 2, в котором полимеризационные контактные поверхности реакционного сосуда обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности в интервале от 0,10 мкм (4 мкдюйма) до 0,2 мкм (7,5 мкдюйма).

5. Способ по п.1 или 2, в котором по меньшей мере 80% полимеризационных контактных поверхностей обладают среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм (12 мкдюймов).

6. Способ по п.1 или 2, в котором полимеризационные контактные поверхности предварительно подвергают электрополировке до обладания среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм (12 мкдюймов).

7. Способ по п.1 или 2, в котором полимеризация представляет собой процесс карбокатионной полимеризации.

8. Способ по п.1 или 2, в котором полимеризация представляет собой процесс суспензионной полимеризации.

9. Способ по п.1 или 2, в котором катализатор растворяют в разбавителе и он обладает растворимостью в разбавителе по меньшей мере 95%.

10. Способ по п.1 или 2, в котором полимеризация протекает при температуре ниже 0°C.

11. Способ по п.1 или 2, в котором полимеризация протекает при температуре от -10°C до точки замерзания полимеризационной смеси.

12. Способ по п.1 или 2, в котором растворение катализатора происходит перед смешением катализатора с мономером или смесью сомономеров.

13. Способ по п.1 или 2, в котором смесь сомономеров включает изоолефиновый мономер с C₄ по C₆ и мультиолефин.

14. Способ получения изоолефинового полимера полимеризацией, включающий стадии обеспечения наличия каталитической системы; обеспечения наличия по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров в реакционном сосуде, обладающем полимеризационными контактными поверхностями со
5 среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм (12 мкдюймов); совмещения каталитической системы и мономера или смеси сомономеров в реакционном сосуде и полимеризации мономера или смеси сомономеров с получением изоолефинового полимера, причем полимеризация протекает при температуре ниже
10 0°C.

15. Способ по п.14, в котором реакционный сосуд обладает полимеризационными контактными поверхностями со среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,2 мкм (7,5 мкдюйма).

16. Способ по п.14 или 15, в котором полимеризационные контактные поверхности предварительно подвергают электрополировке до обладания среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм (12 мкдюймов).

17. Способ по п.14 или 15, в котором реакционный сосуд обладает полимеризационными контактными поверхностями со среднеарифметической
20 шероховатостью поверхности от 0,10 мкм (4 мкдюйма) до 0,2 мкм (7,5 мкдюйма).

18. Способ по п.14 или 15, в котором температура полимеризации находится в пределах от -10°C до точки замерзания полимеризационной смеси.

19. Способ по п.14 или 15, в котором температура полимеризации находится в пределах от -25 до -120°C.

20. Способ получения изоолефинового полимера полимеризацией, включающий стадии

а) обеспечения наличия каталитической системы;

б) обеспечения наличия по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров
30 в реакционном сосуде, обладающем полимеризационными контактными поверхностями, основная часть которых обладает среднеарифметической шероховатостью меньше 0,3 мкм (12 мкдюймов);

в) введения катализаторов в реакционный сосуд;

г) полимеризации по меньшей мере одного мономера или смеси сомономеров с
35 получением изоолефинового полимера и

д) очистки реакционного сосуда, причем стадия очистки реакционного сосуда включает повторную полировку полимеризационных контактных поверхностей до обладания среднеарифметической шероховатостью поверхности меньше 0,3 мкм (12
40 мкдюймов), в котором либо имеющийся в наличии катализатор растворяют, либо полимеризация протекает при температуре ниже 0°C.

