



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08L 23/22 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08F 210/12 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 210/10 (2019.08); C08L 23/22 (2019.08); C08K 5/00 (2019.08); C08L 9/00 (2019.08); C08J 3/07 (2019.08); C08J 3/124 (2019.08); C09K 3/1006 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2016129296, 22.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.12.2014

Дата регистрации:
14.11.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

23.12.2013 EP 13199416.2;

19.03.2014 EP 14160630.1;

30.06.2014 EP 14175017.4;

07.07.2014 EP 14175966.2

(43) Дата публикации заявки: 29.01.2018 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 14.11.2019 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 25.07.2016

(86) Заявка РСТ:
CA 2014/051247 (22.12.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/095958 (02.07.2015)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ТОМПСОН Дэвид (СА),

ЛУНД Клинтон (СА)

(73) Патентообладатель(и):

АРЛАНКСЕО СИНГАПУР ПТЕ. ЛТД.
(SG)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2607102 A1, 26.06.2013. CA
2458750 A, 23.08.2005. US 3976609 A, 24.08.1976.
US 3085074 A, 09.04.1963. RU 2341538 C2,
20.12.2008.

(54) КАУЧУКИ С РЕГУЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ АНТИАГЛОМЕРАНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения водной суспензии, включающей частицы сополимера, и к водной суспензии, получаемой этим способом. Способ приготовления водной суспензии включает частицы сополимера, суспендированные в ней, и стадии приготовления. Готовят реакционную среду, включающую

органический разбавитель и, по меньшей мере, два мономера, при условии, что, по меньшей мере, один мономер является изоолефином и, по меньшей мере, один мономер является мультиолефином. Проводят полимеризацию мономеров в реакционной среде в присутствии иницирующей системы с образованием среды,

включающей сополимер, органический разбавитель и, необязательно, остаточные мономеры. Затем проводят контактирование среды с водной средой, включающей, по меньшей мере, одно соединение с Нижней Критической Температурой Растворения (НКТР), выбранные из метилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы,

гидроксиэтилметилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы. После чего удаляют органический разбавитель и остаточные мономеры. Технический результат – снижение содержания фракции мелких частиц, а также замедление времени агломерации частиц. 2 н. и 23 з.п. ф-лы, 30 табл., 60 пр.

RU 2706122 C2

RU 2706122 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 23/22 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08F 210/12 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 210/10 (2019.08); *C08L 23/22* (2019.08); *C08K 5/00* (2019.08); *C08L 9/00* (2019.08); *C08J 3/07* (2019.08); *C08J 3/124* (2019.08); *C09K 3/1006* (2019.08)

(21)(22) Application: **2016129296, 22.12.2014**

(24) Effective date for property rights:
22.12.2014

Registration date:
14.11.2019

Priority:

(30) Convention priority:
23.12.2013 EP 13199416.2;
19.03.2014 EP 14160630.1;
30.06.2014 EP 14175017.4;
07.07.2014 EP 14175966.2

(43) Application published: **29.01.2018 Bull. № 4**(45) Date of publication: **14.11.2019 Bull. № 32**(85) Commencement of national phase: **25.07.2016**

(86) PCT application:
CA 2014/051247 (22.12.2014)

(87) PCT publication:
WO 2015/095958 (02.07.2015)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"

(72) Inventor(s):

TOMPSON Devid (CA),
LUND Klinton (CA)

(73) Proprietor(s):

ARLANKSEO SINGAPUR PTE. LTD. (SG)

(54) **RUBBERS WITH TUNABLE CONTENT OF METAL-CONTAINING ANTI-AGGLOMERANTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing an aqueous suspension comprising copolymer particles and to an aqueous suspension obtained using said method. Method of preparing an aqueous suspension includes copolymer particles suspended therein and preparation steps. Reaction medium is prepared which contains an organic diluent and at least two monomers, provided that at least one monomer is

isoolefin and at least one monomer is a multiolefin. Polymerisation of monomers in a reaction medium in the presence of an initiating system to form a medium which includes a copolymer, an organic diluent and optionally residual monomers. Medium is then brought into contact with an aqueous medium containing at least one compound with a Lower Critical Dissolution Temperature (LCDT) selected from methyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, hydroxyethyl cellulose,

hydroxyethyl methyl cellulose and hydroxypropyl methyl cellulose. Thereafter, organic diluent and residual monomers are removed.

EFFECT: technical result is reduced content of fine particles, as well as slower agglomeration of particles.
25 cl, 30 tbl, 60 ex

R U 2 7 0 6 1 2 2 C 2

R U 2 7 0 6 1 2 2 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к эффективному способу получения и выделения частиц каучука, образуемых в водной среде, характеризующихся регулируемым содержанием металлсодержащих антиагломерантов, и к частицам каучука, получаемым этим

5 способом. Кроме того, изобретение относится к сополимерным продуктам, включающим особо чистые каучуки или полученным из этих каучуков.

Уровень техники

Полимеры, содержащие повторяющиеся звенья из изоолефинов, производят в промышленности процессами карбокатионной полимеризации. Особо важным является

10 бутилкаучук, который представляет собой сополимер изобутилена и небольшого количества мультиолефина, такого как изопрен.

Карбокатионная полимеризация изоолефинов и их сополимеризация с мультиолефинами происходит по сложному механизму. Каталитическая система обычно состоит из двух компонентов: инициатора и кислоты Льюиса, такой как трихлорид

15 алюминия, который часто используют в крупномасштабных промышленных процессах.

Примеры инициаторов включают источники протона, такие как галогениды водорода, спирты, фенолы, карбоновые и сульфоновые кислоты и воду.

На стадии иницирования, изоолефин реагирует с кислотой Льюиса и инициатором с образованием карбениевого иона, который далее реагирует с мономером, образуя

20 новый карбениевый ион на так называемой стадии роста цепи.

Тип мономеров, тип разбавителя или растворителя и их полярность, температура полимеризации, а также конкретная комбинация кислоты Льюиса и инициатора, влияют на химизм процесса роста цепи, а отсюда и на введение мономера в растущую полимерную цепь.

В промышленности для производства бутилкаучука, полиизобутилена и других

25 подобных продуктов обычно широко применяют процесс суспензионной полимеризации в метилхлориде в качестве разбавителя. Обычно процесс полимеризации проводят при низких температурах, как правило ниже чем -90°C . Метилхлорид используют по целому ряду причин, в том числе потому, что он растворяет мономеры и катализатор на основе

30 хлорида алюминия, но не растворяет полимерный продукт. Кроме того, метилхлорид имеет подходящие температуры замерзания и кипения, что позволяет, соответственно, использовать низкую температуру полимеризации и достигать эффективного разделения полимера от непрореагировавших мономеров. Процесс суспензионной полимеризации обладает рядом дополнительных преимуществ, которые заключаются в том, что

35 концентрация полимера в реакционной смеси достигает 40 масс.%, в то время как при полимеризации в растворе концентрация полимера обычно достигает не более 20 масс.%. Получаемая полимеризационная масса с приемлемой относительно низкой вязкостью позволяет более эффективно отводить тепло полимеризации с поверхности теплообмена. Процессы суспензионной полимеризации в метилхлориде используют в производстве

40 высокомолекулярного полиизобутилена и полимеров бутилкаучука из изобутилена и изопрена.

При суспензионной полимеризации бутилкаучука, реакционная смесь обычно включает бутилкаучук, разбавитель, остаточные мономеры и остатки катализатора. Эту смесь перекачивают, или периодически, или, что более характерно для

45 промышленного производства, непрерывно в емкость с водой, содержащей

- антиагломерант, который, для всех существующих на настоящий момент вариантов используемых в промышленности процессов, представляет собой соль жирных кислот с ионом многовалентного металла, в частности, или стеарат кальция, или стеарат цинка,

для образования и сохранения частиц бутилкаучука, которые часто называют "крошкой бутилкаучука"

• и, необязательно, но предпочтительно, ингибитор полимеризации, который обычно представляет собой водный раствор гидроксида натрия, для нейтрализации остатков инициатора.

Воду в этой емкости обычно нагревают паром для удаления и извлечения разбавителя и непрореагировавших мономеров.

В результате, получают суспензию частиц бутилкаучука, которую затем подвергают обезвоживанию для выделения частиц бутилкаучука. Выделенные частицы бутилкаучука затем сушат, укладывают в кипы и упаковывают для отгрузки.

Антиагломерант предназначен для того, чтобы на описанных выше стадиях процесса частицы бутилкаучука оставались в суспендированном состоянии и имели пониженную склонность к агломерации.

В отсутствии антиагломеранта, присущая бутилкаучуку высокая адгезия приведет к быстрому образованию в технологической воде недиспергированной массы каучука, которая забивает технологическое оборудование. Наряду с образованием частиц, добавление соответствующего количества антиагломеранта необходимо для замедления свойственной для образовавшихся частиц бутилкаучука агломерации в процессе отгонки летучих фракций, приводящей к загрязнению и забивке технологического оборудования.

Антиагломеранты, в частности, стеараты кальция и цинка, выполняют функцию физико-механического барьера для ограничения тесного контакта и адгезии частиц бутилкаучука.

Необходимыми физическими свойствами для этих антиагломерантов являются очень низкая растворимость в воде, которая обычно составляет меньше 20 мг на литр при стандартных условиях, достаточная механическая стабильность для обеспечения эффективного барьера и способность к дальнейшей обработке и смешению с бутилкаучуком при выделении и сушке.

Для того чтобы в достаточной степени предотвратить агломерацию и обеспечить стабильность, обычно требуются высокие содержания стеаратов.

Основным недостатком солей жирных кислот, в частности, солей с ионом многовалентного металла, таких как стеарат кальция и стеарат цинка, является их химическое взаимодействие с вулканизирующими системами для каучуков, приводящее, например, к увеличению продолжительности вулканизации для компаундов, которые вулканизируют смолой, в частности, компаундов, содержащих сополимеры изопрена и изоолефина.

Поэтому, было бы крайне желательным иметь возможность регулировать концентрацию антиагломерантов, содержащих ион одновалентного или многовалентного металла, для того чтобы адаптировать их концентрацию к заданной цели и применению сополимеров. Кроме того, желательно иметь возможность использования концентраций антиагломерантов, содержащих ион одновалентного или многовалентного металла, которые были бы значительно ниже, чем те, которые применяют в настоящее время.

Сущность изобретения

Согласно одному аспекту изобретения, предлагается способ получения водной суспензии, включающей множество суспендированных в ней частиц сополимера, где способ включает, по меньшей мере, стадии:

а) приготовления реакционной среды, включающей органический разбавитель и, по меньшей мере, два мономера, при условии, что, по меньшей мере, один мономер является

изоолефином и, по меньшей мере, один мономер является мультиолефином;

б) полимеризации мономеров в реакционной среде в присутствии иницирующей системы с образованием среды, включающей сополимер, органический разбавитель и, необязательно, остаточные мономеры

- 5 с) контактирования среды, полученной на стадии б), с водной средой, включающей, по меньшей мере, одно соединение, имеющее НКТР (нижнюю критическую температуру растворения), с порогом осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно, от 5 до 100°C, более предпочтительно, от 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, от 20 до 70°C, и удаления, по меньшей мере, частично, органического растворителя, и удаления, в случае
10 присутствия в среде, по меньшей мере, частично, остаточных мономеров с получением водной суспензии, включающей частицы сополимера.

В одном варианте осуществления, водная среда содержит 20000 ppm или менее, предпочтительно, 10000 ppm или менее, более предпочтительно, 8000 ppm или менее, еще более предпочтительно, 5000 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 2000
15 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 1000 ppm или менее соединений, не имеющих НКТР, при этом соединения, не имеющие НКТР,

- выбирают из группы, состоящей из ионных или неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и антиагломерантов, или, в другом варианте осуществления, они являются
- 20 • солями карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, или, в другом варианте осуществления, они являются
- солями карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, или, в другом варианте осуществления, они являются
- стеаратами или пальмитатами ионов моно- или многовалентных металлов, или, в
25 другом варианте осуществления, они являются
- стеаратами или пальмитатами кальция и цинка.

В одном варианте осуществления, упомянутые выше количества относятся к количеству сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии б).

В другом варианте осуществления, водная среда содержит 500 ppm или менее, предпочтительно, 100 ppm или менее, более предпочтительно, 50 ppm или менее, еще более предпочтительно, 30 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 10 ppm или менее, и даже в еще более предпочтительном варианте осуществления, 1000 ppm или менее соединений, не имеющих НКТР, при этом соединения, не имеющие НКТР,
30

- выбирают из группы, состоящей из ионных или неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и антиагломерантов, или, в другом варианте осуществления, они являются
- 35 • солями ионов (одно- или многовалентного) металла, или, в другом варианте осуществления, они являются
- солями карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, или, в другом варианте осуществления, они являются
- 40 • стеаратами или пальмитатами ионов моно- или многовалентных металлов, или, в другом варианте осуществления, они являются
- стеаратами или пальмитатами кальция и цинка.

В одном варианте осуществления, упомянутые выше количества относятся к количеству сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии б).

Если в явной форме не указано иначе, то ppm обозначает содержание в частях на миллион по массе.

В одном варианте осуществления, водная среда содержит от 0 до 5000 ppm,

предпочтительно, от 0 до 2000 ppm, более предпочтительно, от 10 до 1000 ppm, еще более предпочтительно, от 50 до 800 ppm, и еще более предпочтительно, от 100 до 600 ppm, солей с ионами одновалентных или многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В другом варианте осуществления, водная среда содержит от 0 до 5000 ppm, предпочтительно, от 0 до 2000 ppm, более предпочтительно, от 10 до 1000 ppm, еще более предпочтительно, от 50 до 800 ppm, и еще более предпочтительно, от 100 до 600 ppm, солей с ионами многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В другом варианте осуществления, массовое отношение в водной среде солей стеаратов, пальмитатов и олеатов с ионами одновалентных и многовалентных металлов, если они присутствуют, к соединениям, имеющим НКТР, составляет от 1:2 до 1:100, предпочтительно, от 1:2 до 1:10, и более предпочтительно, от 1:5 до 1:10.

В одном варианте осуществления, водная среда включает 550 ppm или менее, предпочтительно, 400 ppm или менее, более предпочтительно, 300 ppm или менее, еще более предпочтительно, 250 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 150 ppm или менее, и в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 100 ppm или менее, солей ионов металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В еще одном варианте осуществления, водная среда содержит 550 ppm или менее, предпочтительно, 400 ppm или менее, более предпочтительно, 300 ppm или менее, еще более предпочтительно, 250 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 150 ppm или менее, и в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 100 ppm или менее, солей ионов многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В одном варианте осуществления, водная среда включает 8000 ppm или менее, предпочтительно, 5000 ppm или менее, более предпочтительно, 2000 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 1000 ppm или менее, в другом варианте осуществления, предпочтительно, 500 ppm или менее, более предпочтительно, 100 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 15 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, не включает или включает от 1 ppm до 10 ppm неионных поверхностно-активных веществ, являющихся соединениями, не имеющими НКТР, при этом, соединения, не имеющие НКТР,

- выбирают из группы, состоящей из ионных или неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и антиагломерантов, или, в другом варианте осуществления, они являются

- солями ионов (одно- или многовалентного) металла, или, в другом варианте осуществления, они являются

- солями карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, или, в другом варианте осуществления, они являются

- стеаратами или пальмитатами ионов моно- или многовалентных металлов, или, в другом варианте осуществления, они являются

- стеаратами или пальмитатами кальция и цинка.

и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

Используемое в изобретение соединение, имеющее НКТР, представляет собой соединение, которое растворимо в жидкой среде при более низкой температуре, но осаждается из жидкой среды при температуре выше определенной температуры, так называемой нижней критической температуры растворения или НКТР. Этот процесс является обратимым, поэтому, при охлаждении, система снова становится гомогенной. Температуру, при которой раствор становится прозрачным в процессе охлаждения, называют порогом осаждения (смотрите описание к стандарту Немецкого института по стандартизации DIN EN 1890 от сентября 2006). Эта температура является характеристикой для конкретного вещества и конкретного метода.

В зависимости от природы соединения, имеющего НКТР, которое обычно включает гидрофильные и гидрофобные группы, определение порога осаждения может требовать различных условий, указанных в стандарте DIN EN 1890 от сентября 2006. Несмотря на то, что этот метод DIN изначально был разработан для неионных поверхностно-активных веществ, получаемых конденсацией оксида этилена, этот метод также позволяет определять порог осаждения для большого разнообразия соединений, имеющих НКТР. Однако были найдены адаптированные условия, позволяющие более просто определять порог осаждения для структурно различающихся соединений.

Поэтому, используемый в изобретении термин "соединение, имеющее НКТР" включает в себя все соединения, для которых порог осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно, от 5 до 100°C, более предпочтительно, от 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, от 20 до 80°C, может быть определен с помощью, по меньшей мере, одного из следующих методов:

- 1) DIN EN 1890 от сентября 2006, method A
- 2) DIN EN 1890 от сентября 2006, method C
- 3) DIN EN 1890 от сентября 2006, method E
- 4) DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, в котором количество испытуемого соединения уменьшают от 1 г в 100 мл дистиллированной воды до 0,05 г в 100 мл дистиллированной воды.

- 5) DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, в котором количество испытуемого соединения уменьшают от 1 г в 100 мл дистиллированной воды до 0,2 г в 100 мл дистиллированной воды.

В другом варианте осуществления, указанные выше пороги осаждения могут быть определены с помощью, по меньшей мере, одного из методов 1), 2) или 4).

В предпочтительном варианте осуществления, соединения, имеющие НКТР, представляют собой соединения, для которых пороги осаждения могут быть определены с помощью, по меньшей мере, одного из методов 1), 3) или 4).

Соответственно, соединения, не имеющие НКТР, обычно представляют собой те соединения, которые или не имеют порога осаждения, или имеют порог осаждения вне указанного выше диапазона температур. Специалистам в этой области хорошо известно из опыта работы с различными выпускаемыми промышленностью продуктами, что описанные выше различные методы могут давать слегка отличающиеся значения порогов осаждения. Однако измерения для каждого метода являются совместимыми и воспроизводимыми в пределах погрешности, присущих этому методу, и различные температуры НКТР, определенные для одного и того же соединения, не нарушают общий принцип изобретения, при условии, что в случае использования, по меньшей мере, одного из приведенных выше методов, обнаруживаемый порог осаждения находится в указанных выше пределах.

С целью исключения двусмысленного толкования, следует отметить, что ионы

металлов, в частности, ионы многовалентных металлов, таких как алюминий, присутствие которых уже обусловлено иницирующей системой, используемой на стадии b), не учитываются при расчете ионов металлов, присутствующих в водной среде, используемой на стадии c).

5 Подробное описание изобретения

Изобретение также включает в себя все комбинации предпочтительных вариантов осуществления, раскрытых далее диапазонов параметров, или друг с другом, или самого широкого раскрытого диапазона или параметра.

В другом варианте осуществления, водная среда включает 70 ppm или менее, 10 предпочтительно, 50 ppm или менее, более предпочтительно, 30 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 20 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 10 ppm или менее, солей ионов многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

15 В еще одном варианте осуществления, водная среда включает 25 ppm или менее, предпочтительно, 10 ppm или менее, более предпочтительно, 8 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 7 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 5 ppm или менее, солей ионов многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на 20 стадии b).

В другом варианте осуществления, водная среда включает 550 ppm или менее, предпочтительно, 400 ppm или менее, более предпочтительно, 300 ppm или менее, еще более предпочтительно, 250 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 150 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 25 100 ppm или менее, солей карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b), при этом карбоновые кислоты выбирают из карбоновых кислот, имеющих от 6 до 30 углеродных атомов, предпочтительно, от 8 до 24 углеродных атомов, более предпочтительно, от 12 до 18 30 углеродных атомов. В одном варианте осуществления, такие карбоновые кислоты выбирают из монокарбоновых кислот. В другом варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из насыщенных монокарбоновых кислот, таких как стеариновая кислота и пальмитиновая кислота.

Далее приводится пример, в котором показано, как проводится расчет.

35 Молекулярная масса стеарата кальция ($C_{36}H_{70}CaO_4$) составляет 607,04 г/моль.

Атомная масса металлического кальция составляет 40,8 г/моль. Для того чтобы приготовить, например, 1 кг водной среды, включающей 550 ppm солей иона многовалентного металла (стеарата кальция), в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на 40 стадии b), что является достаточным для образования суспензии, получаемой на стадии b), включающей 10 г сополимера, водная среда должна включать $(607,04/40,08) \times (550 \text{ ppm от } 10 \text{ г}) = 83 \text{ мг}$ стеарата кальция или 0,83 масс.% относительно сополимера или 83 ppm относительно водной среды. Массовое отношение водной среды к сополимеру, присутствующему в среде, полученной на стадии b), будет составлять в этом случае 45 100:1.

В еще одном варианте осуществления, водная среда включает 70 ppm или менее, предпочтительно, 50 ppm или менее, более предпочтительно, 30 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 20 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 10 ppm

или менее, солей карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b), при этом карбоновые кислоты выбирают из карбоновых кислот, имеющих от 6 до 30 углеродных атомов, предпочтительно, от 8 до 24 углеродных атомов, более предпочтительно, от 12 до 18 углеродных атомов. В одном варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из монокарбоновых кислот. В другом варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из насыщенных монокарбоновых кислот, таких как пальмитиновая кислота или стеариновая кислота.

В еще одном варианте осуществления, водная среда включает 25 ppm или менее, предпочтительно, 10 ppm или менее, более предпочтительно, 8 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 7 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 5 ppm или менее, солей карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b), при этом карбоновые кислоты выбирают из карбоновых кислот, имеющих от 6 до 30 углеродных атомов, предпочтительно, от 8 до 24 углеродных атомов, более предпочтительно, от 12 до 18 углеродных атомов. В одном варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из монокарбоновых кислот. В другом варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из насыщенных монокарбоновых кислот, таких как стеариновая кислота.

В одном варианте осуществления водная среда не содержит солей карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, для образования которых карбоновые кислоты выбирают из карбоновых кислот, имеющих от 6 до 30 углеродных атомов, предпочтительно, от 8 до 24 углеродных атомов, более предпочтительно, от 12 до 18 углеродных атомов. В одном варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из монокарбоновых кислот. В другом варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из насыщенных монокарбоновых кислот, таких как стеариновая кислота.

В другом варианте осуществления, водная среда включает 100 ppm или менее, предпочтительно, 50 ppm или менее, более предпочтительно, 20 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 15 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 10 ppm или менее, солей ионов одновалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В другом варианте осуществления, водная среда включает, дополнительно или в качестве варианта, 100 ppm или менее, предпочтительно, 50 ppm или менее, более предпочтительно, 30 ppm или менее, еще более предпочтительно, 20 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 10 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 5 ppm или менее, солей карбоновых кислот с ионами одновалентных металлов, таких как стеарат натрия, пальмитат натрия и олеат натрия, стеарат калия, пальмитат калия и олеат калия, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b), при этом карбоновые кислоты выбирают из карбоновых кислот, имеющих от 6 до 30 углеродных атомов, предпочтительно, от 8 до 24 углеродных атомов, более предпочтительно, от 12 до 18 углеродных атомов. В одном варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из монокарбоновых кислот. В другом варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из насыщенных монокарбоновых кислот, таких как стеариновая кислота. Примеры солей карбоновых

кислот с одновалентными металлами включают стеарат, пальмитат и олеат натрия, а также стеарат, пальмитат и олеат калия.

В одном варианте осуществления, водная среда не содержит солей карбоновых кислот с ионами одновалентных металлов, для образования которых карбоновые кислоты выбирают из карбоновых кислот, имеющих от 6 до 30 углеродных атомов, предпочтительно, от 8 до 24 углеродных атомов, более предпочтительно, от 12 до 18 углеродных атомов. В одном варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из монокарбоновых кислот. В другом варианте осуществления такие карбоновые кислоты выбирают из насыщенных монокарбоновых кислот, таких как пальмитиновая или стеариновая кислота.

В другом варианте осуществления, водная среда включает от 0 до 5000 ppm, предпочтительно, от 0 до 2000 ppm, более предпочтительно, от 10 до 1000 ppm, еще более предпочтительно, от 50 до 800 ppm, и даже еще более предпочтительно, от 100 до 600 ppm

- карбонатов ионов многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в органической среде, полученной на стадии b), или, в другом варианте осуществления

- карбоната магния и карбоната кальция, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в органической среде, полученной на стадии b).

В другом варианте осуществления, водная среда содержит 550 ppm или менее, предпочтительно, 400 ppm или менее, более предпочтительно, 300 ppm или менее, еще более предпочтительно, 250 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 150 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 100 ppm или менее

- карбонатов ионов многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в органической среде, полученной на стадии b) или, в другом варианте осуществления

- карбоната магния и карбоната кальция, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в органической среде, полученной на стадии b).

В еще одном варианте осуществления, водная среда включает 70 ppm или менее, предпочтительно, 50 ppm или менее, более предпочтительно, 30 ppm или менее, и еще более предпочтительно, 20 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 10 ppm или менее

- карбонатов ионов многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в органической среде, полученной на стадии b), или, в другом варианте осуществления,

- карбоната магния и карбоната кальция, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в органической среде, полученной на стадии b).

Карбонаты ионов многовалентных металлов представляют собой, в частности, карбонат магния и карбонат кальция.

Термин "ионы многовалентных металлов" охватывает, в частности, ионы двухвалентных щелочноземельных металлов, таких как магний, кальций, стронций и барий, предпочтительно, магний и кальций, ионы трехвалентных металлов группы 13, таких как алюминий, ионы многовалентных металлов группы 3-12, в частности, ион двухвалентного металла цинка.

Термин "ионы одновалентных металлов" охватывает, в частности, ионы щелочных металлов, таких как литий, натрий и калий.

В другом варианте осуществления, водная среда включает 500 ppm или менее, предпочтительно, 200 ppm или менее, более предпочтительно, 100 ppm или менее, еще более предпочтительно, 50 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 20 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, не включает слоистых минералов, таких как тальк, в расчете на количество сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В другом варианте осуществления, водная среда включает 500 ppm или менее, предпочтительно, 200 ppm или менее, более предпочтительно, 100 ppm или менее, еще более предпочтительно, 20 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 10 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 5 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, не включает диспергирующих средств, эмульгаторов или антиагломерантов, не являющихся соединениями, имеющими НКТР, определенными для стадии c).

Термин "множество" обозначает целое число, равное, по меньшей мере, двум, предпочтительно, по меньшей мере, 20, более предпочтительно, по меньшей мере, 100.

В одном варианте осуществления, выражение "водная суспензия, включающая множество частиц сополимера, суспендированных в ней" обозначает суспензию, в которой суспендировано 10 дискретных частиц на литр, предпочтительно, по меньшей мере, 20 дискретных частиц на литр, более предпочтительно, по меньшей мере, 50 дискретных частиц на литр, и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 100 дискретных частиц на литр.

Термин "частицы сополимера" обозначает дискретные частицы любой формы и консистенции, которые, в предпочтительном варианте осуществления, имеют размер частицы от 0,05 мм до 25 мм, более предпочтительно, от 0,1 до 20 мм.

В одном варианте осуществления, средневесовой размер частиц каучука составляет от 0,3 до 10,0 мм.

Для специалистов в этой области является очевидным, что частицы сополимера, полученные согласно изобретению, могут также содержать органический разбавитель и/или остаточные мономеры и, кроме того, могут содержать воду, заключенную внутри частицы сополимера. В одном варианте осуществления частицы сополимера содержат 90 масс.% или более сополимера, в расчете на сумму органического разбавителя, мономеров и сополимера, предпочтительно, 93 масс.% или более, более предпочтительно, 94 масс.% или более, и еще более предпочтительно, 96 масс.% или более.

Как уже упоминалось выше, частицы сополимера часто называют в литературе крошкой. Обычно, частицы сополимера или крошка не имеют однородной формы и/или одинаковых размеров.

Термин "водная среда" обозначает среду, включающую 80 масс.% или более воды, предпочтительно, 90 масс.% или более, 80 масс.%, и еще более предпочтительно 95 масс.% или более воды, и даже еще более предпочтительно, 99 масс.% или более.

Недостающая до 100% часть включает соединения, имеющие НКТР, и может дополнительно включать соединения, выбранные из группы

- соединений, не имеющих НКТР, определенных выше
- соединений и солей, которые не являются ни соединением, имеющим НКТР, ни соединением, не имеющим НКТР, определенным выше
- органических разбавителей, если они растворимы в водной среде

• антиоксидантов и/или стабилизаторов, когда требуется длительное хранение продукта.

В одном варианте осуществления водная среда включает от 1 до 2000 ppm антиоксидантов, предпочтительно, от 50 до 1000 ppm, более предпочтительно, от 80 до 500 ppm, в расчете на количество сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

Когда необходимо получить продукты очень высокой чистоты, воду, используемую для приготовления водной среды, подвергают деминерализации с помощью стандартного метода, такого как ионный обмен, с помощью методов мембранной фильтрации, таких как обратный осмос, и других подобных методов.

Обычно, достаточно, чтобы используемая вода имела 8,0 немецких градусов жесткости (°dH) или менее, предпочтительно, 6,0°dH или менее, более предпочтительно, 3,75°dH или менее, и еще более предпочтительно, 3,00°dH или менее.

В одном варианте осуществления воду смешивают, по меньшей мере, с одним соединением, имеющим НКТР, с получением концентрата, который, в зависимости от температуры, представляет собой или суспензию, или раствор, содержащий соединение, имеющее НКТР, в концентрации от 0,1 до 2 масс.%, предпочтительно, от 0,5 до 1 масс.%. Затем отмеренное количество этого концентрата вводят в емкость, в которой проводят стадию c), и разбавляют водой до требуемой концентрации.

Предпочтительно, чтобы концентрат представлял собой раствор, и чтобы его вводили в емкость, имеющую температуру от 0 до 35°C, предпочтительно, от 10 до 30°C.

Если не указано иначе, то ppm обозначает ppm по массе.

Водная среда может дополнительно содержать антиоксиданты и стабилизаторы.

Антиоксиданты и стабилизаторы включают 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ВНТ) и пентаэритриттетраakis[3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропановую кислоту (также известную как Irganox® 1010), октадецил 3,5-дитретбутил-4-гидрокси- α -нафталинат (также известный как Irganox® 1076), третбутил-4-гидроксианизол (ВНА), 2-(1,1-диметил)-1,4-бензолдиол (ТВНҚ), трис(2,4-ди-третбутил-фенил)фосфат (Irgafos® 168), диоктилдифениламин (Stalite® S), бутилированные продукты реакции п-крезола и дициклопентадиена (Wingstay), а также другие фенольные антиоксиданты и светостабилизаторы на основе стерически затрудненных аминов.

Подходящие антиоксиданты обычно включают 2,4,6-три-третбутилфенол, 2,4,6-триизобутилфенол, 2-третбутил-4,6-диметилфенол, 2,4-дибутил-6-этилфенол, 2,4-диметил-6-третбутилфенол, 2,6-дитретбутилгидрокситолуол (ВНТ), 2,6-дитретбутил-4-этилфенол, 2,6-дитретбутил-4-н-бутилфенол, 2,6-дитретбутил-4-изо-бутилфенол, 2,6-дициклопентил-4-метилфенол, 4-третбутил-2,6-диметилфенол, 4-третбутил-2,6-дициклопентилфенол, 4-третбутил-2,6-диизопропилфенол, 4,6-дитретбутил-2-метилфенол, 6-третбутил-2,4-диметилфенол, 2,6-дитретбутил-3-метилфенол, 4-гидроксиметил-2,6-дитретбутилфенол, 2,6-дитретбутил-4-фенилфенол und 2,6-диоктадецил-4-метилфенол, 2,2'-этилиден-бис[4,6-дитретбутилфенол], 2,2'-этилиден-бис[6-третбутил-4-изобутил-фенол], 2,2'-изобутилиден-бис[4,6-диметилфенол], 2,2'-метилден-бис[4,6-дитретбутилфенол], 2,2'-метилден-бис[4-метил-6-(α -метил-циклогексил)фенол], 2,2'-метилден-бис[4-метил-6-циклогексил-фенол], 2,2'-метилден-бис[4-метил-6-нонилфенол], 2,2'-метилден-бис[6-(α , α' -диметилбензил)-4-нонилфенол], 2,2'-метилден-бис[6-(α -метилбензил)-4-нонилфенол], 2,2'-метилден-бис[6-циклогексил-4-метилфенол], 2,2'-метилден-бис[6-третбутил-4-этилфенол], 2,2'-метилден-бис[6-третбутил-4-метилфенол], 4,4'-бутилиден-бис[2-третбутил-5-метилфенол], 4,4'-метилден-бис[2,6-дитретбутилфенол], 4,4'-метилден-бис[6-третбутил-2-метилфенол], 4,4'-изопропилиден-дифенол, 4,4'-децилиденбисфенол, 4,4'-

додецилиденбисфенол, 4,4'-(1-метилоктилиден)бисфенол, 4,4'-циклогексилиден-бис(2-метил-фенол), 4,4'-циклогексилиденбисфенол и пентаэритриттетраakis[3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропановую кислоту (также известную как Irganox® 1010).

В одном варианте осуществления, средневесовая молекулярная масса сополимера находится в диапазоне от 100 до 1000 кг/моль, предпочтительно, в диапазоне от 250 до 800 кг/моль, более предпочтительно, в диапазоне от 300 до 650 кг/моль, еще более предпочтительно, в диапазоне от 350 до 600 кг/моль, еще более предпочтительно, в диапазоне от 375 до 550 кг/моль, и наиболее предпочтительно, в диапазоне от 400 до 500 кг/моль. Молекулярные массы определяют методом гельпроникающей хроматографии в растворе тетрагидрофурана (THF), используя в качестве стандарта молекулярную массу полистирола, если не указано иначе.

В одном варианте осуществления, полидисперсность сополимеров согласно изобретению находится в диапазоне от 1,8 до 4,2, которую измеряют как отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе, определенных методом гельпроникающей хроматографии.

Сополимер, обычно и в частности, имеет вязкость по Муни, по меньшей мере, 10 (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646), предпочтительно, от 10 до 80, более предпочтительно, от 20 до 80, и еще более предпочтительно, от 25 до 60 (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646).

Мономеры

На стадии а) готовят реакционную среду, включающую органический разбавитель и, по меньшей мере, два мономера, при этом, по меньшей мере, один мономер представляет собой изоолефин, и, по меньшей мере, один мономер представляет собой мультиолефин.

Используемый в изобретении термин "изоолефины" обозначает соединения, включающие одну двойную связь углерод-углерод, где один углеродный атом двойной связи замещен двумя алкильными группами, а другой углеродный атом замещен двумя атомами водорода или одним атомом водорода и одной алкильной группой.

Примеры подходящих изоолефинов включают мономеры изоолефинов, имеющие от 4 до 16 углеродных атомов, предпочтительно, от 4 до 7 углеродных атомов, такие как изобутен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен. Предпочтительным изоолефином является изобутен.

Используемый в изобретении термин "мультиолефин" обозначает соединения, включающие более, чем одну двойную связь углерод-углерод, которые могут быть или смежными, или несмежными.

Примеры подходящих мультиолефинов включают изопрен, бутадиен, 2-метилбутадиен, 2,4-диметилбутадиен, пиперилен, 3-метил-1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-неопентилбутадиен, 2-метил-1,5-гексадиен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен, 2-метил-1,4-пентадиен, 4-бутил-1,3-пентадиен, 2,3-диметил-1,3-пентадиен, 2,3-дибутил-1,3-пентадиен, 2-этил-1,3-пентадиен, 2-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилцикло-пентадиен, циклогексадиен и 1-винилциклогексадиен.

Предпочтительными мультиолефинами являются изопрен и бутадиен. Особо предпочтительным является изопрен.

Сополимеры могут, кроме того, включать дополнительные олефины, которые не являются ни изоолефинами, ни мультиолефинами.

Примеры таких подходящих олефинов включают β -пинен, стирол, дивинилбензол, диизопропенилбензол о-, м- и п-алкилстиролы, такие как о-, м- и п-метилстирол.

В одном варианте осуществления, мономеры, используемые на стадии а), могут включать, по меньшей мере, один мономер изоолефина в диапазоне от 80 масс.% до

99,5 масс.%, предпочтительно, от 85 масс.% до 98,0 масс.%, более предпочтительно, от 85 масс.% до 96,5 масс.%, еще более предпочтительно, от 85 масс.% до 95,0 масс.%, и, по меньшей мере, один мономер мультиолефина в диапазоне от 0,5 масс.% до 20 масс.%, предпочтительно, от 2,0 масс.% до 15 масс.%, более предпочтительно, от 3,5 масс.% до 15 масс.%, и даже еще более предпочтительно, от 5,0 масс.% до 15 масс.%, от суммарной массы всех используемых мономеров.

В другом варианте осуществления смесь мономеров включает, по меньшей мере, один мономер изоолефина в диапазоне от 90 масс.% до 95 масс.%, и, по меньшей мере, один мономер мультиолефина от 5 масс.% до 10 масс.% от суммарной массы всех используемых мономеров. Еще более предпочтительно, чтобы смесь мономеров включала, по меньшей мере, один мономер изоолефина в диапазоне от 92 масс.% до 94 масс.%, и, по меньшей мере, один мономер мультиолефина от 6 масс.% до 8 масс.% от суммарной массы всех используемых мономеров. Предпочтительным изоолефином является изобутен, и предпочтительным мультиолефином является изопрен.

Содержание мультиолефина в сополимерах, полученных в соответствии с изобретением, обычно составляет 0,1 моль.% или более, предпочтительно, от 0,1 моль.% до 15 моль.%, в другом варианте осуществления, 0,5 моль.% или более, предпочтительно, от 0,5 моль.% до 10 моль.%, в другом варианте осуществления, 0,7 моль.% или более, предпочтительно, от 0,7 до 8,5 моль.%, в частности, от 0,8 до 1,5, или от 1,5 до 2,5 моль.%, или от 2,5 до 4,5 моль.%, или от 4,5 до 8,5 моль.%, в частности, при использовании изобутена и изопрена.

В другом варианте осуществления, содержание мультиолефина в сополимерах, полученных в соответствии с изобретением, составляет 0,001 моль.% или более, предпочтительно, от 0,001 моль.% до 3 моль.%, в частности, при использовании изобутена и изопрена.

Мономеры могут присутствовать в реакционной среде в количестве от 0,01 масс.% до 80 масс.%, предпочтительно, от 0,1 масс.% до 65 масс.%, более предпочтительно, от 10,0 масс.% до 65,0 масс.% и еще более предпочтительно, от 25,0 масс.% до 65,0 масс.%, или, в другом варианте осуществления, от 10,0 масс.% до 40,0 масс.%.

В одном варианте осуществления, мономеры подвергают очистке перед использованием на стадии а), в частности, когда их рециркулируют со стадии d). Очистка мономеров может быть осуществлена путем их пропускания через адсорбционные колонны, содержащие подходящие молекулярные сита или адсорбенты на основе оксида алюминия. Для того чтобы минимизировать негативное влияние на реакцию полимеризации, суммарную концентрацию воды и веществ, таких как спирты и другие органические кислородсодержащие соединения, которые действуют как яды в отношении реакции, предпочтительно, снижать до менее чем приблизительно 10 частей на миллион по массе.

Органические разбавители

Термин "органический разбавитель" охватывает разбавляющие или растворяющие органические химические вещества, которые являются жидкостью при условиях проведения реакции. Может быть использован любой органический разбавитель, который не реагирует, или не реагирует в какой-либо заметной степени с мономерами или компонентами иницирующей системы.

Однако специалисты в этой области учитывают возможность возникновения таких взаимодействий между разбавителем и мономерами или компонентами иницирующей системы.

Кроме того, термин "органический разбавитель" включает смеси, по меньшей мере,

двух разбавителей.

Примеры органических разбавителей включают хлоруглеводород (хлоруглеводороды), такой как метилхлорид, метиленхлорид или этилхлорид.

Дополнительные примеры органических разбавителей включают фторуглеводороды, представленные формулой $C_xH_yF_z$, где x представляет собой целое число от 1 до 40, в качестве варианта, от 1 до 30, в качестве варианта, от 1 до 20, в качестве варианта, от 1 до 10, в качестве варианта, от 1 до 6, в качестве варианта от 2 до 20, в качестве варианта, от 3 до 10, в качестве варианта, от 3 до 6, наиболее предпочтительно, от 1 до 3, где y и z представляют собой целые числа, и они равны, по меньшей мере, единице.

В одном варианте осуществления, фторуглеводород (фторуглеводороды) выбирают из группы, состоящей из насыщенных фторуглеводородов, таких как фторметан, дифторметан, трифторметан, фторэтан, 1,1-дифторэтан, 1,2-дифторэтан, 1,1,1-трифторэтан, 1,1,2-трифторэтан, 1,1,2,2-тетрафторэтан, 1,1,1,2,2-пентафторэтан, 1-фторпропан, 2-фторпропан, 1,1-дифторпропан, 1,2-дифторпропан, 1,3-дифторпропан, 2,2-дифторпропан, 1,1,1-трифторпропан, 1,1,2-трифторпропан, 1,1,3-трифторпропан, 1,2,2-трифторпропан, 1,2,3-трифторпропан, 1,1,1,2-тетрафторпропан, 1,1,1,3-тетрафторпропан, 1,1,2,2-тетрафторпропан, 1,1,2,3-тетрафторпропан, 1,1,3,3-тетрафторпропан, 1,2,2,3-тетрафторпропан, 1,1,1,2,2-пентафторпропан, 1,1,1,2,3-пентафторпропан, 1,1,1,3,3-пентафторпропан, 1,1,2,2,3-пентафторпропан, 1,1,2,3,3-пентафторпропан, 1,1,1,2,2,3-гексафторпропан, 1,1,1,2,3,3-гексафторпропан, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан, 1,1,1,2,2,3,3-гептафторпропан, 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан, 1-фторбутан, 2-фторбутан, 1,1-дифторбутан, 1,2-дифторбутан, 1,3-дифторбутан, 1,4-дифторбутан, 2,2-дифторбутан, 2,3-дифторбутан, 1,1,1-трифторбутан, 1,1,2-трифторбутан, 1,1,3-трифторбутан, 1,1,4-трифторбутан, 1,2,2-трифторбутан, 1,2,3-трифторбутан, 1,3,3-трифторбутан, 2,2,3-трифторбутан, 1,1,1,2-тетрафторбутан, 1,1,1,3-тетрафторбутан, 1,1,1,4-тетрафторбутан, 1,1,2,2-тетрафторбутан, 1,1,2,3-тетрафторбутан, 1,1,2,4-тетрафторбутан, 1,1,3,3-тетрафторбутан, 1,1,3,4-тетрафторбутан, 1,1,4,4-тетрафторбутан, 1,2,2,3-тетрафторбутан, 1,2,2,4-тетрафторбутан, 1,2,3,3-тетрафторбутан, 1,2,3,4-тетрафторбутан, 2,2,3,3-тетрафторбутан, 1,1,1,2,2-пентафторбутан, 1,1,1,2,3-пентафторбутан, 1,1,1,2,4-пентафторбутан, 1,1,1,3,3-пентафторбутан, 1,1,1,3,4-пентафторбутан, 1,1,1,4,4-пентафторбутан, 1,1,2,2,3-пентафторбутан, 1,1,2,2,4-пентафторбутан, 1,1,2,3,3-пентафторбутан, 1,1,2,4,4-пентафторбутан, 1,1,3,3,4-пентафторбутан, 1,2,2,3,3-пентафторбутан, 1,2,2,3,4-пентафторбутан, 1,1,1,2,2,3-гексафторбутан, 1,1,1,2,2,4-гексафторбутан, 1,1,1,2,3,3-гексафторбутан, 1,1,1,2,3,4-гексафторбутан, 1,1,1,2,4,4-гексафторбутан, 1,1,1,3,3,4-гексафторбутан, 1,1,1,3,4,4-гексафторбутан, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутан, 1,1,2,2,3,3-гексафторбутан, 1,1,2,2,3,4-гексафторбутан, 1,1,2,2,4,4-гексафторбутан, 1,1,2,3,3,4-гексафторбутан, 1,1,2,3,4,4-гексафторбутан, 1,2,2,3,3,4-гексафторбутан, 1,1,1,2,2,3,3-гептафторбутан, 1,1,1,2,2,4,4-гептафторбутан, 1,1,1,2,2,3,4-гептафторбутан, 1,1,1,2,3,4,4-гептафторбутан, 1,1,1,3,3,4,4-гептафторбутан, 1,1,1,2,2,3,3,4-октафторбутан, 1,1,1,2,2,3,4,4-октафторбутан, 1,1,1,2,3,3,4,4-октафторбутан, 1,1,1,2,2,4,4,4-октафторбутан, 1,1,1,2,3,4,4,4-октафторбутан, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-нонафторбутан, 1,1,1,2,2,3,4,4,4-нонафторбутан, 1-фтор-2-метилпропан, 1,1-дифтор-2-метилпропан, 1,3-дифтор-2-метилпропан, 1,1,1-трифтор-2-метилпропан, 1,1,3-трифтор-2-метилпропан, 1,3-дифтор-2-(фторметил)пропан, 1,1,1,3-тетрафтор-2-метилпропан, 1,1,3,3-тетрафтор-2-метилпропан, 1,1,3-трифтор-2-(фторметил)пропан, 1,1,1,3,3-пентафтор-2-метилпропан, 1,1,3,3-тетрафтор-2-(фторметил)пропан, 1,1,1,3-тетрафтор-2-(фторметил)пропан, фторциклобутан, 1,1-дифторциклобутан, 1,2-дифторциклобутан, 1,3-дифторциклобутан, 1,1,2-

трифторциклобутан, 1,1,3-трифтор-циклобутан, 1,2,3-трифторциклобутан, 1,1,2,2-тетрафтор-циклобутан, 1,1,3,3-тетрафторциклобутан, 1,1,2,2,3-пентафтор-циклобутан, 1,1,2,3,3-пентафторциклобутан, 1,1,2,2,3,3-гексафторциклобутан, 1,1,2,2,3,4-гексафторцикло-бутан, 1,1,2,3,3,4-гексафторциклобутан, 1,1,2,2,3,3,4-гептафтор-циклобутан.

Особенно предпочтительные фторуглеводороды включают диформетан, триформетан, 1,1-дифторэтан, 1,1,1-трифторэтан, фформетан и 1,1,1,2-тетрафторэтан.

В еще одном варианте осуществления, фторуглеводород (фторуглеводороды) выбирают из группы, состоящей из ненасыщенных фторуглеводородов, таких как

винилфторид, 1,2-дифторэтен, 1,1,2-трифторэтен, 1-фторпропен, 1,1-дифторпропен, 1,2-дифторпропен, 1,3-дифторпропен, 2,3-дифторпропен, 3,3-дифторпропен, 1,1,2-трифторпропен, 1,1,3-трифторпропен, 1,2,3-трифторпропен, 1,3,3-трифторпропен, 2,3,3-трифторпропен, 3,3,3-трифторпропен, 2,3,3,3-тетрафтор-1-пропен, 1-фтор-1-бутен, 2-фтор-1-бутен, 3-фтор-1-бутен, 4-фтор-1-бутен, 1,1-дифтор-1-бутен, 1,2-дифтор-1-бутен, 1,3-дифторпропен, 1,4-дифтор-1-бутен, 2,3-дифтор-1-бутен, 2,4-дифтор-1-бутен, 3,3-дифтор-1-бутен, 3,4-дифтор-1-бутен, 4,4-дифтор-1-бутен, 1,1,2-трифтор-1-бутен, 1,1,3-трифтор-1-бутен, 1,1,4-трифтор-1-бутен, 1,2,3-трифтор-1-бутен, 1,2,4-трифтор-1-бутен, 1,3,3-трифтор-1-бутен, 1,3,4-трифтор-1-бутен, 1,4,4-трифтор-1-бутен, 2,3,3-трифтор-1-бутен, 2,3,4-трифтор-1-бутен, 2,4,4-трифтор-1-бутен, 3,3,4-трифтор-1-бутен, 3,4,4-трифтор-1-бутен, 4,4,4-трифтор-1-бутен, 1,1,2,3-тетрафтор-1-бутен, 1,1,2,4-тетрафтор-1-бутен, 1,1,3,3-тетрафтор-1-бутен, 1,1,3,4-тетрафтор-1-бутен, 1,1,4,4-тетрафтор-1-бутен, 1,2,3,3-тетрафтор-1-бутен, 1,2,3,4-тетрафтор-1-бутен, 1,2,4,4-тетрафтор-1-бутен, 1,3,3,4-тетрафтор-1-бутен, 1,3,4,4-тетрафтор-1-бутен, 1,4,4,4-тетрафтор-1-бутен, 2,3,3,4-тетрафтор-1-бутен, 2,3,4,4-тетрафтор-1-бутен, 2,4,4,4-тетрафтор-1-бутен, 3,3,4,4-тетрафтор-1-бутен, 3,4,4,4-тетрафтор-1-бутен, 1,1,2,3,3-пентафтор-1-бутен, 1,1,2,3,4-пентафтор-1-бутен, 1,1,2,4,4-пентафтор-1-бутен, 1,1,3,3,4-пентафтор-1-бутен, 1,1,3,4,4-пентафтор-1-бутен, 1,1,4,4,4-пентафтор-1-бутен, 1,2,3,3,4-пентафтор-1-бутен, 1,2,3,4,4-пентафтор-1-бутен, 1,2,4,4,4-пентафтор-1-бутен, 2,3,3,4,4-пентафтор-1-бутен, 2,3,4,4,4-пентафтор-1-бутен, 3,3,4,4,4-пентафтор-1-бутен, 1,1,2,3,3,4-гексафтор-1-бутен, 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1-бутен, 1,1,2,4,4,4-гексафтор-1-бутен, 1,2,3,3,4,4-гексафтор-1-бутен, 1,2,3,4,4,4-гексафтор-1-бутен, 2,3,3,4,4,4-гексафтор-1-бутен, 1,1,2,3,3,4,4-гептафтор-1-бутен, 1,1,2,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен, 1,1,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен, 1,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен, 1-фтор-2-бутен, 2-фтор-2-бутен, 1,1-дифтор-2-бутен, 1,2-дифтор-2-бутен, 1,3-дифтор-2-бутен, 1,4-дифтор-2-бутен, 2,3-дифтор-2-бутен, 1,1,1-трифтор-2-бутен, 1,1,2-трифтор-2-бутен, 1,1,3-трифтор-2-бутен, 1,1,4-трифтор-2-бутен, 1,2,3-трифтор-2-бутен, 1,2,4-трифтор-2-бутен, 1,1,1,2-тетрафтор-2-бутен, 1,1,1,3-тетрафтор-2-бутен, 1,1,1,4-тетрафтор-2-бутен, 1,1,2,3-тетрафтор-2-бутен, 1,1,2,4-тетрафтор-2-бутен, 1,2,3,4-тетрафтор-2-бутен, 1,1,1,2,3-пентафтор-2-бутен, 1,1,1,2,4-пентафтор-2-бутен, 1,1,1,3,4-пентафтор-2-бутен, 1,1,1,4,4-пентафтор-2-бутен, 1,1,2,3,4-пентафтор-2-бутен, 1,1,2,4,4-пентафтор-2-бутен, 1,1,1,2,3,4-гексафтор-2-бутен, 1,1,1,2,4,4-гексафтор-2-бутен, 1,1,1,3,4,4-гексафтор-2-бутен, 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен, 1,1,2,3,4,4-гексафтор-2-бутен, 1,1,1,2,3,4,4-гептафтор-2-бутен, 1,1,1,2,4,4,4-гептафтор-2-бутен и их смеси.

Дополнительные примеры органических разбавителей включают хлорфторуглеводороды.

Дополнительные примеры органических разбавителей включают углеводороды, предпочтительно, алканы, которые, в еще одном предпочтительном варианте осуществления, представляют собой алканы, выбранные из группы, состоящей из 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, цикlopентана, метилциклопентана, 1,1-диметилциклопентана, цис-1,2-диметилциклопентана, транс-1,2-диметилциклопентана, транс-1,3-диметилциклопентана, этилциклопентана, циклогексана, метилциклогексана.

Дополнительные примеры углеводородных разбавителей включают бензол, толуол, ксилол, ортоксилол, параксилол и метаксилол.

Подходящие органические разбавители дополнительно включают смеси, по меньшей мере, двух соединений, выбранных из группы хлоруглеводородов, фторуглеводородов, хлорфторуглеводородов и углеводородов. Конкретные комбинации включают смеси хлоруглеводородов и фторуглеводородов, такие как смеси метилхлорида и 1,1,1,2-тетрафторэтана, в частности, смеси от 40 до 60 об.% метилхлорида и от 40 до 60 об.% 1,1,1,2-тетрафторэтана, при этом упомянутые выше два разбавителя составляют в сумме от 90 до 100 об.%, предпочтительно, от 95 до 100 об.%, от общего объема разбавителя, при этом потенциально возможная недостающая до 100% часть включает другие галогенированные углеводороды, или смеси метилхлорида и, по меньшей мере, одного алкана, или смеси алканов, такие как смеси, включающие, по меньшей мере, 90 масс.%, предпочтительно 95 масс.% алканов, имеющих температуру кипения при давлении 1013 гПа от -5°C до 100°C, или, в другом варианте осуществления, от 35°C до 85°C. В другом варианте осуществления, самое меньшее 99,9 масс.%, предпочтительно 100 масс.% алканов имеют температуру кипения при давлении 1013 гПа 100°C или менее, предпочтительно, в диапазоне от 35 до 100°C, более предпочтительно, 90°C или менее, еще более предпочтительно, в диапазоне от 35 до 90°C.

В зависимости от того, какой способ полимеризации предполагают использовать на стадии b), выбирают органический разбавитель для проведения суспензионной полимеризации или полимеризации в растворе.

Иницирующая система

На стадии b), мономеры в реакционной среде полимеризуют в присутствии иницирующей системы с образованием среды, включающей сополимер, органический разбавитель и, необязательно, остаточные мономеры.

Иницирующая система включает, по меньшей мере, одну кислоту Льюиса и инициатор.

Кислоты Льюиса

Подходящие кислоты Льюиса включают соединения, представленные формулой MX_3 , где М представляет собой элемент группы 13, а Х представляет собой галоген. Примеры таких соединений включают трихлорид алюминия, трибромид алюминия, трихлорид бора, трибромид бора, трихлорид галлия и трифторид индия, при этом трихлорид алюминия является предпочтительным.

Кроме того, подходящие кислоты Льюиса включают соединения, представленные формулой $\text{MR}_{(m)}\text{X}_{(3-m)}$, где М представляет собой элемент группы 13, Х представляет собой галоген, R представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкил, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ арил, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ арилалкил и $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ алкиларил, и m равняется одному или двум. Х может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид.

Примеры таких соединений включают дибромид метилалюминия, дихлорид метилалюминия, дибромид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, дибромид бутилалюминия, дихлорид бутилалюминия, бромид диметилалюминия, хлорид диметилалюминия, бромид диэтилалюминия, хлорид диэтилалюминия, бромид дибутилалюминия, хлорид дибутилалюминия, полуторный бромид метилалюминия, полуторный хлорид метилалюминия, полуторный бромид этилалюминия, полуторный хлорид этилалюминия и любую их смесь. Предпочтительными являются хлорид диэтилалюминия (Et_2AlCl или DEAC), полуторный хлорид этилалюминия ($\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ или EASC), дихлорид этилалюминия (EtAlCl_2 или EADC), бромид диэтилалюминия (Et_2AlBr или DEAB), полуторный бромид этилалюминия ($\text{Et}_{1,5}\text{AlBr}_{1,5}$ или EASB) и дибромид этилалюминия (EtAlBr_2 или EADB) и любая их смесь.

Кроме того, подходящие кислоты Льюиса включают соединения, представленные формулой $\text{M}(\text{RO})_n\text{R}'_m\text{X}_{(3-(m+n))}$, где М представляет собой металл группы 13, где RO представляет собой одновалентный гидрокарбоксийный радикал, выбранный из группы, состоящей из C_1 - C_{30} алкокси, C_7 - C_{30} арилокси, C_7 - C_{30} арилалкокси, C_7 - C_{30} алкиларилокси, R' представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1 - C_{12} алкил, C_6 - C_{10} арил, C_7 - C_{14} арилалкил и C_7 - C_{14} алкиларил, определенных выше, n представляет собой число от 0 до 3, и m представляет собой число от 0 до 3, при условии, что сумма n и m не превышает 3, X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. X может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид.

В контексте этого изобретения, для специалиста в этой области является очевидным, что термины "алкокси" и "арилокси" являются структурными эквивалентами для алкоксидов и феноксидов, соответственно. Термин "арилалкокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкокси-положении. Термин "алкиларил" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арилокси-положении.

Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают дихлорид метоксиалюминия, дихлорид этоксиалюминия, дихлорид 2,6-дитретбутилфеноксиалюминия, хлорид метоксиметилалюминия, хлорид 2,6-дитретбутилфеноксиметилалюминия, дихлорид изопропоксигаллия и фторид феноксиметилиндия.

Кроме того, подходящие кислоты Льюиса включают соединения, представленные формулой $\text{M}(\text{RC}=\text{OO})_n\text{R}'_m\text{X}_{(3-(m+n))}$, где М представляет собой металл группы 13, где $\text{RC}=\text{OO}$ представляет собой одновалентный гидрокарбацильный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1 - C_{30} алкацилокси, C_7 - C_{30} арилацилокси, C_7 - C_{30} арилалкацилокси, C_7 - C_{30} алкиларилацилокси, R' представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1 - C_{12} алкил, C_6 - C_{10} арил, C_7 - C_{14} арилалкил и C_7 - C_{14} алкиларил, определенных выше, n представляет собой число от 0 до 3, и m представляет собой число от 0 до 3, при условии, что сумма n и m не превышает 3, X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. X может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид.

Термин "арилалкилацилокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкилацилокси-положении. Термин "алкиларилацилокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арилацилокси-положении. Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают дихлорид ацетоксиалюминия, дибромид бензоилоксиалюминия, дифторид бензоилоксигаллия, хлорид метилацетоксиалюминия и трихлорид изопропоилоксииндия.

Кроме того, кислоты Льюиса включают соединения на основе металлов группы 4, 5, 14 и 15 Периодической таблицы элементов, в том числе на основе титана, циркония, олова, ванадия, мышьяка, сурьмы и висмута.

Однако для специалиста в этой области является очевидным, что некоторые элементы подходят для осуществления изобретения в большей степени. Кислоты Льюиса на основе металлов группы 4, 5 и 14 имеют общую формулу MX_4 , где М представляет собой металл группы 4, 5 или 14, и Х представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. Х может также представлять собой азид, изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид. Неограничивающие примеры включают тетрахлорид титана, тетрабромид титана, тетрахлорид ванадия, тетрахлорид олова и тетрахлорид циркония. Кислоты Льюиса на основе металлов группы 4, 5 или 14 могут также содержать более чем один тип галогена. Неограничивающие примеры включают трихлоридбромид титана, дихлориддибромид титана, трихлоридбромид ванадия и трифторидхлорид олова.

Кислоты Льюиса на основе металлов группы 4, 5 или 14, применяемые в этом изобретении, могут также иметь общую формулу $\text{MR}_n\text{X}_{(4-n)}$, где М представляет собой металл группы 4, 5 или 14, где R представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкил, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ арил, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ арилалкил и $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ алкиларил, n представляет собой целое число от 0 до 4, Х представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. Х может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид.

Термин "арилалкил" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкил-положении.

Термин "алкиларил" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арил-положении.

Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают трихлорид бензилтитана, дихлорид дибензилтитана, трихлорид бензилциркония, дибромид дибензилциркония, трихлорид метилтитана, дифторид диметилтитана, дихлорид диметилолова и трихлорид фенилванадия.

Кислоты Льюиса на основе металлов группы 4, 5 или 14, применяемые в этом изобретении, могут также иметь общую формулу $\text{M(RO)}_n\text{R}'_m\text{X}_{4-(m+n)}$, где М представляет собой металл группы 4, 5 или 14, где RO представляет собой одновалентный гидрокарбокисильный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ алкокси, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ арилокси, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ арилалкокси, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ алкиларилокси; R' представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкил, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ арил, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ арилалкил и $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ алкиларил, определенных выше, R представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкил, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ арил, $\text{C}_7\text{-C}_{14}$

арилалкил и C₇-C₁₄ алкиларил, определенных выше; n представляет собой целое число от 0 до 4, и m представляет собой целое число от 0 до 4, при условии, что сумма n и m не превышает 4, X выбирают из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. X может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид.

В контексте этого изобретения, для специалиста в этой области является очевидным, что термины "алкокси" и "арилокси" являются структурными эквивалентами для алкоксидов и феноксидов, соответственно. Термин "арилалкокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкокси-положении.

Термин "алкиларил" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арилокси-положении. Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают трихлорид метоксититана, трихлорид н-бутоксититана, дихлорид диизопропоксититана, трибромид феноксититана, трифторид фенилметоксициркония, дихлорид метоксититана, дихлорид метоксиолова и дихлорид изопропоксиванадия.

Кислоты Льюиса на основе металлов группы 4, 5 или 14, применяемые в этом изобретении, могут также иметь общую формулу $M(RC=OO)_nR'_mX_{4-(m+n)}$, где M представляет собой металл группы 4, 5 или 14, где RC=OO представляет собой одновалентный гидрокарбацильный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C₁-C₃₀ алкацилокси, C₇-C₃₀ арилацилокси, C₇-C₃₀ арилалкилацилокси, C₇-C₃₀ алкиларилацилокси; R' представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C₁-C₁₂ алкил, C₆-C₁₀ арил, C₇-C₁₄ арилалкил и C₇-C₁₄ алкиларил, определенных выше, n представляет собой целое число от 0 до 4, и m представляет собой целое число от 0 до 4, при условии, что сумма n и m не превышает 4, X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. X может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид.

Термин "арилалкилацилокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкилацилокси-положении.

Термин "алкиларилацилокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арилацилокси-положении. Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают трихлорид ацетоксититана, трибромид бензоилциркония, трифторид бензоилоксититана, трихлорид изопропоилоксиолова, дихлорид метилацетоксититана и хлорид бензоилоксиванадия.

Кислоты Льюиса на основе металлов группы 5, применяемые в этом изобретении, могут также иметь общую формулу MOX_3 , где M представляет собой металл группы 5, и где X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. Неограничивающим примером является окситрихлорид ванадия. Кислоты Льюиса на основе металлов группы 15 имеют общую формулу MX_y , где M представляет собой металл группы 15, и X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора, и y представляет собой 3, 4 или 5. X может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид. Неограничивающие примеры включают гексахлорид сурьмы, гексафторид сурьмы, и пентафторид мышьяка. Кислоты Льюиса на основе металлов группы 15 могут также

содержать более, чем один тип галогена. Неограничивающие примеры включают пентафторидхлорид сурьмы, трифторид мышьяка, трихлорид висмута и тетрахлоридфторид мышьяка.

Кислоты Льюиса на основе металлов группы 15, применяемые в этом изобретении, могут также иметь общую формулу MR_nX_{y-n} , где М представляет собой металл группы 15, где R представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1-C_{12} алкил, C_6-C_{10} арил, C_7-C_{14} арилалкил и C_7-C_{14} алкиларил; и n представляет собой целое число от 0 до 4, y представляет собой 3, 4 или 5, при условии, что n меньше чем y, X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. X может также представлять собой азид, изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид. Термин "арилалкил" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкил-положении. Термин "алкиларил" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арил-положении. Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают хлорид тетрафенилсурьмы и дихлорид трифенилсурьмы.

Кислоты Льюиса на основе металлов группы 15, применяемые в этом изобретении, могут также иметь общую формулу $M(RO)_nR'_mX_{y-(m+n)}$, где М представляет собой металл группы 15, где RO представляет собой одновалентный гидрокарбокисильный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1-C_{30} алкокси, C_7-C_{30} арилокси, C_7-C_{30} арилалкокси, C_7-C_{30} алкиларилокси, R' представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1-C_{12} алкил, C_6-C_{10} арил, C_7-C_{14} арилалкил и C_7-C_{14} алкиларил, определенных выше, n представляет собой целое число от 0 до 4, и m представляет собой целое число от 0 до 4, и y представляет собой 3, 4 или 5, при условии, что сумма n и m меньше чем y, X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. X может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид. В контексте этого изобретения, для специалиста в этой области является очевидным, что термины "алкокси" и "арилокси" являются структурными эквивалентами для алкоксидов и феноксидов, соответственно. Термин "арилалкокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкокси-положении. Термин "алкиларил" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арилокси-положении. Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают тетрахлорметоксисурьму, диметокситрихлорсурьму, дихлорметоксимышьяк, хлордиметоксимышьяк и дифторметоксимышьяк. Кислоты Льюиса на основе металлов группы 15, применяемые в этом изобретении, могут также иметь общую формулу $M(RC=OO)_nR'_mX_{y-(m+n)}$, где М представляет собой металл группы 15, где $RC=OO$ представляет собой одновалентный гидрокарбацилоксильный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1-C_{30} алкацилокси, C_7-C_{30} арилацилокси, C_7-C_{30} арилалкилацилокси, C_7-C_{30} алкиларилацилокси, R' представляет собой одновалентный углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из радикалов C_1-C_{12} алкил, C_6-C_{10} арил, C_7-C_{14} арилалкил и C_7-C_{14} алкиларил, определенных выше, n представляет собой целое число от 0 до 4, и m представляет собой целое число от 0 до 4, и y представляет собой 3, 4 или

5, при условии, что сумма n и m меньше чем y , X представляет собой галоген, независимо выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и йода, предпочтительно, из хлора. X может также представлять собой изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид. Термин "арилалкилацилокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в алкилацилокси-положении. Термин "алкиларилацилокси" относится к радикалу, содержащему как алифатическую, так и ароматическую, структуры, при этом радикал находится в арилацилокси-положении. Неограничивающие примеры этих кислот Льюиса включают ацетатотетрахлорсурьму, бензоатотетрахлорсурьму и хлорид ацетата висмута.

Кислоты Льюиса, такие как метилалюминооксид (MAO), и специально разработанные слабо координирующие кислоты Льюиса, такие как $B(C_6F_5)_3$, также используются в контексте изобретения.

Слабо координирующие кислоты Льюиса подробно описаны в патентном документе WO 2004/067577A в параграфах [117]-[129], содержание которых включено в изобретение путем ссылки на них.

Инициаторы

Инициаторы, используемые в этом изобретении, представляют собой инициаторы, которые способны взаимодействовать с выбранной кислотой Льюиса с образованием комплекса, который реагирует с мономерами, благодаря чему происходит рост полимерной цепи.

В предпочтительном варианте осуществления инициатор включает, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, состоящей из воды, галогенводородов, карбоновых кислот, галогенангидридов карбоновых кислот, сульфоновых кислот, галогенангидридов сульфоновых кислот, спиртов, фенолов, третичных алкилгалогенидов, третичных аралкилгалогенидов, сложных третичных алкиловых эфиров, сложных третичных аралкиловых эфиров, простых третичных алкиловых эфиров, простых третичных аралкиловых эфиров, алкилгалогенидов, арилгалогенидов, алкиларилгалогенидов и галогенангидридов арилалкиловых кислот.

Предпочтительные галогенводородные инициаторы включают хлористый водород, бромистый водород и йодистый водород. Особенно предпочтительным галогенводородом является хлористый водород.

Предпочтительные карбоновые кислоты включают как алифатические, так и ароматические карбоновые кислоты. Примеры карбоновых кислот, используемых в этом изобретении, включают уксусную кислоту, пропановую кислоту, бутановую кислоту, коричную кислоту, бензойную кислоту, 1-хлоруксусную кислоту, дихлоруксусную кислоту, трихлоруксусную кислоту, трифторуксусную кислоту, *п*-хлорбензойную кислоту и *п*-фторбензойную кислоту. Особенно предпочтительные карбоновые кислоты включают трихлоруксусную кислоту, трифторуксусную кислоту и *п*-фторбензойную кислоту.

Галогенангидриды карбоновых кислот, применяемые в этом изобретении, являются аналогичными по структуре карбоновым кислотам, в которых группа OH замещена на галоген. Галоген может представлять собой фтор, хлор, бром и йод, при этом хлор является предпочтительным.

Галогенангидриды карбоновых кислот, применяемые в этом изобретении, включают ацетилхлорид, ацетилбромид, циннамилхлорид, бензоилхлорид, бензоилбромид, трихлорацетилхлорид, трифторацетилхлорид, трифторацетилхлорид и *п*-фторбензоилхлорид. Особенно предпочтительные галогенангидриды кислот включают ацетилхлорид, ацетилбромид, трихлорацетилхлорид, трифторацетилхлорид и *п*-

фторбензоилхлорид.

Сульфоновые кислоты, применяемые в качестве инициаторов в этом изобретении, включают как алифатические, так и ароматические сульфоновые кислоты. Примеры предпочтительных сульфоновых кислот включают метансульфовую кислоту, трифторметансульфовую кислоту, трихлорметансульфовую кислоту и п-толуолсульфовую кислоту.

Галогенангидриды сульфоновых кислот, применяемые в этом изобретении, являются аналогичными по структуре сульфоновым кислотам, в которых группа ОН замещена на галоген. Галоген может представлять собой фтор, хлор, бром и йод, при этом хлор является предпочтительным. Получение галогенангидридов сульфоновых кислот из исходных сульфоновых кислот является хорошо известным из предшествующего уровня техники, и любой специалист в этой области должен быть знаком с этими методиками. Предпочтительные галогенангидриды сульфоновых кислот, применяемые в этом изобретении, включают метансульфонилхлорид, метансульфонилбромид, трихлорметансульфонилхлорид, трифторметан-сульфонилхлорид и п-толуолсульфонилхлорид.

Спирты, применяемые в этом изобретении, включают метанол, этанол, пропанол, 2-пропанол, 2-метилпропан-2-ол, циклогексанол и бензиловый спирт.

Фенолы, применяемые в этом изобретении, включают фенол, 2-метилфенол, 2,6-диметилфенол, п-хлорфенол, п-фторфенол, 2,3,4,5,6-пентафторфенол и 2-гидроксинафталин.

Иницирующая система может дополнительно включать кислород- или азотсодержащие соединения помимо упомянутых выше для дополнительного воздействия на активность или для повышения активности.

Такие соединения включают простые эфиры, амины, N-гетероароматические соединения, кетоны, сульфоны и сульфоксиды, а также сложные эфиры и амиды карбоновых кислот.

Простые эфиры включают метилэтиловый эфир, диэтиловый эфир, ди-н-пропиловый эфир, третбутилметилэтиловый эфир, ди-н-бутиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, анизол или фенетол.

Амины включают н-пентиламин, N,N-диэтилметиламин, N,N-диметилпропиламин, N-метилбутиламин, N,N-диметилбутиламин, N-этилбутиламин, гексиламин, N-метилгексиламин, Н-бутилпропиламин, гептиламин, 2-аминогептан, 3-аминогептан, N,N-дипропилэтиламин, N,N-диметилгексиламин, октиламин, анилин, бензиламин, N-метиланилин, фенэтиламин, N-этиланилин, 2,6-диэтиланилин, амфетамин, N-пропиланилин, фентермин, Н-бутиланилин, N,N-диэтиланилин, 2,6-диэтиланилин, дифениламин, пиперидин, N-метилпиперидин и трифениламин.

N-гетероароматические соединения включают пиридин, 2-, 3- или 4-метилпиридин, диметилпиридин, этиленпиридин и 3-метил-2-фенилпиридин.

Кетоны включают ацетон, бутанон, пентанон, гексанон, циклогексанон, 2,4-гександион, ацетилацетон и ацетонилацетон.

Сульфоны и сульфоксиды включают диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид и сульфан.

Сложные эфиры карбоновых кислот включают метилацетат, этилацетат, винилацетат, пропилацетат, аллилацетат, бензилацетат, метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, бутилакрилат, метилметакрилат, этилметакрилат, пропиламетакрилат, бутиламетакрилат, диметилмалеат, диэтилмалеат, дипропилмалеат, метилбензоат, этилбензоат, пропилабензоат, бутилабензоат, аллилбензоат, бутилиденбензоат, бензилбензоат,

фенилэтилбензоат, диметилфталат, диэтилфталат, дипропилфталат, дибутилфталат, дипентилфталат, дигексилфталат, дигептилфталат и диоктилфталат.

Амиды карбоновых кислот включают N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N,N-диэтилформамид и N,N-диэтилацетамид.

5 Предпочтительные инициаторы на основе третичных алкилов и аралкилов включают третичные соединения, представленные формулой ниже, где X представляет собой галоген, псевдогалоген, простой или сложный эфир или их смесь, предпочтительно, галоген, предпочтительно, хлорид, и R_1 , R_2 и R_3 представляют собой независимо любые линейные, циклические или разветвленные алкилы, арилы или арилалкилы, 10 предпочтительно, содержащие от 1 до 15 углеродных атомов, и более предпочтительно, от 1 до 8 углеродных атомов. n представляет собой число иницирующих мест и является числом большим, чем или равным 1, предпочтительно, от 1 до 30, более предпочтительно, чтобы n являлось числом от 1 до 6. Арилалкилы могут быть замещенными или незамещенными. В контексте этого изобретения и любых пунктов 15 формулы изобретения, арилалкил определяют как соединение, содержащие как ароматическую, так и алифатическую, структуры. Предпочтительные примеры инициаторов включают 2-хлор-2,4,4-триметилпентан, 2-бром-2,4,4-триметил-пентан, 2-хлор-2-метилпропан, 2-бром-2-метилпропан, 2-хлор-2,4,4,6,6-пентаметилгептан, 2-бром-2,4,4,6,6-пентаметилгептан, 1-хлор-1-метилэтилбензол, 1-хлорадамантан, 1-хлорэтилбензол, 1,4-бис(1-хлор-1-метилэтил)бензол, 5-третбутил-1,3-бис(1-хлор-1-метилэтил)бензол, 2-ацетокси-2,4,4-триметилпентан, 2-бензоил-окси-2,4,4-триметилпентан, 2-ацетокси-2-метилпропан, 2-бензоил-окси-2-метилпропан, 2-ацетокси-2,4,4,6,6-пентаметилгептан, 2-бензоил-2,4,4,6,6-пентаметилгептан, 1-ацетокси-1-метилэтил-бензол, 1-ацетоксиадамантан, 1-бензоилоксиэтилбензол, 1,4-бис(1-ацетокси-1-метилэтил) бензол, 5-третбутил-1,3-бис(1-ацетокси-1-метилэтил)бензол, 2-метокси-2,4,4-триметилпентан, 2-изопропокси-2,4,4-триметилпентан, 2-метокси-2-метилпропан, 2-бензилокси-2-метилпропан, 2-метокси-2,4,4,6,6-пентаметилгептан, 2-изо-пропокси-2,4,4,6,6-пентаметилгептан, 1-метокси-1-метилэтил-бензол, 1-метоксиадамантан, 1-метоксиэтилбензол, 1,4-бис(1-метокси-1-метилэтил)бензол, 5-третбутил-1,3-бис(1-метокси-1-метилэтил) бензол и 1,3,5-трис(1-хлор-1-метилэтил)бензол. Информацию о других инициаторах можно найти в патенте США № 4946899. В контексте этого изобретения и пунктов формулы изобретения, псевдогалоген является любым соединением, которое представляет собой азид, изоцианат, тиоцианат, изотиоцианат или цианид.

35 Другим предпочтительным инициатором является полимерный галогенид, один из R_1 , R_2 или R_3 представляет собой олефиновый полимер, и остальные R группы определены выше. Предпочтительные олефиновые полимеры включают полиизобутилен, полипропилен и поливинилхлорид. Полимерный инициатор может иметь галогенированный третичный углерод, расположенный на конце боковой цепи или 40 вдоль или внутри главной цепи полимера. Когда олефиновый полимер имеет несколько атомов галогена на третичном углероде, находящемся либо в боковой цепи, либо на главной цепи полимера, продукт может содержать полимеры, которые имеют гребнеобразную структуру и/или разветвляющуюся боковую цепь, в зависимости от числа и местоположения атомов галогена в олефиновом полимере. Аналогично, 45 применение полимергалогенидного инициатора с третичным углеродом на конце боковой цепи позволяет получать продукт, который может содержать блок-сополимеры.

Особенно предпочтительные инициаторы могут представлять собой любой из инициаторов, применяемых при катионной полимеризации сополимеров изобутилена,

включая воду, хлористый водород, 2-хлор-2,4,4-триметилпентан, 2-хлор-2-метилпропан, 1-хлор-1-метилэтилбензол и метанол.

Иницирующие системы, применяемые в этом изобретении, могут дополнительно включать композиции, содержащие реакционноспособный катион и слабо-
5 координирующий анион ("WCA"), определенные выше.

Предпочтительное мольное отношение кислоты Льюиса к инициатору составляет обычно от 1:5 до 100:1, предпочтительно, от 5:1 до 100:1, более предпочтительно, от 8:1 до 20:1 или, в другом варианте осуществления, от 1:1,5 до 15:1, предпочтительно, от 1:1 до 10:1. Иницирующая система, включающая кислоту Льюиса и инициатор,
10 присутствует в реакционной смеси, предпочтительно, в количестве от 0,002 до 5,0 масс.%, предпочтительно, от 0,1 до 0,5 масс.%, в расчете на массу используемых мономеров.

В другом варианте осуществления, в частности, когда используют трихлорид алюминия, массовое отношение используемых мономеров к кислоте Льюиса, в частности, к трихлориду алюминия, находится в диапазоне от 500 до 20000,
15 предпочтительно, от 1500 до 10000.

В одном варианте осуществления, используют, по меньшей мере, одно регулирующее вещество для иницирующей системы. Регулирующее вещество позволяет контролировать активность и, в силу этого, регулировать свойства, в частности, молекулярную массу требуемого сополимера, смотрите, например, патент США №
20 2580490 и патент США № 2856394.

Подходящие регулирующие вещества включают этилен, моно- или дизамещенные C_3 - C_{20} моноалкены, при этом подразумевается, что замещение относится к алкильным группам, связанным с олефиновой двойной связью. Предпочтительные регулирующие вещества представляют собой монозамещенные C_3 - C_{20} моноалкены (часто называемые
25 первичными олефинами), более предпочтительно, чтобы регулирующие вещества представляли собой (C_3 - C_{20})-1-алкены, такие как 1-бутен. Упомянутые выше регулирующие вещества на основе этилена, моно- или дизамещенных C_3 - C_{20} моноалкенов обычно применяют в количестве от 0,01 до 20 масс.% в расчете на
30 мономеры, используемые на стадии а), предпочтительно, в количестве от 0,2 до 15 масс.%, и более предпочтительно, в количестве от 1 до 15 масс.%.

Другое подходящее регулирующее вещество включает диизобутилен(2,4,4-триметил-1-пентен). Диизобутилен может быть использован в качестве варианта или дополнительно к этилену, моно- или дизамещенным C_3 - C_{20} моноалкенам. Диизобутилен
35 обычно применяют в количестве от 0,001 до 3 масс.% в расчете на мономеры, используемые на стадии а), предпочтительно, в количестве от 0,01 до 2 масс.%, и более предпочтительно, в количестве от 0,01 до 1,5 масс.%. Разумеется, надо иметь в виду, что большие или меньшие количества инициатора также входят в объем этого изобретения.

В особенно предпочтительной иницирующей системе, кислота Льюиса представляет собой полуторный хлорид этилалюминия, предпочтительно, образованный путем смешения эквимольных количеств диэтилалюминия и дихлорида этилалюминия, предпочтительно, в разбавителе. Предпочтительно, чтобы разбавитель был таким же, как разбавитель, который используют для проведения реакции сополимеризации.

Когда применяют галогениды алюминия, в качестве источника протона используют воду и/или спирты, предпочтительно, воду.

В одном варианте осуществления количество воды находится в диапазоне от 0,40 до 4,0 молей воды на моль алюминия, содержащегося в галогенидах алкилалюминия,

предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 2,5 молей воды на моль алюминия, содержащегося в галогенидах алкилалюминия, наиболее предпочтительно, от 1 до 2 молей воды на моль галогенидов алкилалюминия.

Когда применяют галогениды алюминия, в частности, трихлорид алюминия, в качестве источника протона используют воду и/или спирты, предпочтительно, воду.

В одном варианте осуществления количество воды находится в диапазоне от 0,05 до 2,0 молей воды на моль алюминия, содержащегося в галогенидах алкилалюминия, предпочтительно, в диапазоне от 0,1 до 1,2 молей воды на моль алюминия, содержащегося в галогенидах алкилалюминия.

Условия проведения полимеризации

В одном варианте осуществления, используемые органический разбавитель и мономеры практически не содержат воду. Используемое в изобретение выражение "практически не содержат воду" подразумевает содержание воды менее, чем 30 ppm в расчете на суммарную массу реакционной среды, предпочтительно, менее, чем 20 ppm, более предпочтительно, менее, чем 10 ppm, еще более предпочтительно, менее, чем 5 ppm, и наиболее предпочтительно, менее, чем 1 ppm.

Для любого специалиста в этой области является очевидным, что содержание воды в разбавителе и мономерах должно быть низким, для того чтобы исключить негативное воздействие на систему излишних количеств воды, помимо заданных количеств воды, например, которые выполняют функцию инициатора.

Стадия b) может быть проведена в непрерывном или периодическом режиме.

В варианте осуществления изобретения, полимеризацию на стадии b) проводят в реакторе-полимеризаторе. Специалистам в этой области известны подходящие реакторы, и они включают проточные реакторы-полимеризаторы, реактор идеального вытеснения, реакторы смешения, реакторы с непрерывной движущейся лентой или барабанные реакторы, струйные или форсуночные реакторы, трубчатые реакторы и автоохлаждаемые реакторы с кипящей ванной. Конкретные примеры подходящих реакторов раскрыты в патентных документах WO 2011/000922 A и WO 2012/089823 A.

В одном варианте осуществления, полимеризацию на стадии b) проводят в присутствии иницирующей системы, мономеров и органического разбавителя в одной фазе. Предпочтительно, чтобы полимеризацию проводили с помощью непрерывного процесса полимеризации, при котором иницирующая система, мономер (мономеры) и органический разбавитель присутствуют в одной фазе.

В зависимости от выбора органического разбавителя, полимеризацию на стадии b) проводят либо методом суспензионной полимеризации, либо методом полимеризации в растворе.

При суспензионной полимеризации, и мономеры, и иницирующая система обычно хорошо растворимы в разбавителе или смеси разбавителей, то есть, образуют одну фазу, в то время как сополимер в процессе образования осаждается из органического разбавителя. Желательно, чтобы полимер характеризовался пониженной степенью или полным отсутствием "набухания", на что указывает небольшое подавление Tg полимера или его отсутствие и/или небольшой захват полимером массы органического разбавителя или его отсутствие.

При полимеризации в растворе, и мономеры, и иницирующая система обычно хорошо растворимы в разбавителе или смеси разбавителей, то есть, образуют одну фазу так же как и образующийся в процессе полимеризации сополимер.

Для специалистов в этой области являются хорошо известными растворимости требуемых полимеров в описанных выше органических разбавителях, так же как и их

свойства набухать при условиях проведения реакции.

Преимущества и недостатки полимеризации в растворе по сравнению с суспензионной полимеризацией подробно обсуждены в научной литературе и, соответственно, хорошо известны специалистам в этой области.

- 5 В одном варианте осуществления, стадию b) проводят при температуре в диапазоне от -110°C до 20°C, предпочтительно, в диапазоне от -100°C до -50°C, и еще более предпочтительно, в диапазоне от -100°C до -70°C.

- В предпочтительном варианте осуществления, температура полимеризации составляет на 20°C выше температуры замерзания органического разбавителя, предпочтительно, 10 на 10°C выше температуры замерзания органического разбавителя.

Реакционное давление на стадии b) обычно составляет от 100 до 100000 гПа, предпочтительно, от 200 до 20000 гПа, более предпочтительно, от 500 до 5000 гПа.

- Полимеризацию на стадии b) обычно проводят так, чтобы содержание твердых веществ в суспензии на стадии b) составляло, предпочтительно, от 1 до 45 масс.%, более 15 предпочтительно, от 3 до 40 масс.%, еще более предпочтительно, от 15 до 40 масс.%.

- Используемые в изобретении термины "содержание твердых веществ" или "концентрация твердых веществ" относятся к массовой доле сополимера, полученного на стадии b), то есть в результате полимеризации, и присутствующего в среде, включающей сополимер, органический разбавитель и необязательно остаточные 20 мономер, полученной на стадии b).

В одном варианте осуществления, время реакции на стадии b) составляет от 2 минут до 2 часов, предпочтительно, от 10 минут до 1 часа, и более предпочтительно, от 20 минут до 45 минут.

- Процесс может быть проведен периодически или непрерывно. Когда процесс проводят 25 непрерывно, упомянутое выше время реакции представляет собой среднее время пребывания в реакторе.

В одном варианте осуществления, реакцию останавливают с помощью гасящих добавок, например, 1 масс.% водного раствора гидроксида натрия, метанола или этанола.

- 30 В другом варианте осуществления, реакцию останавливают путем контакта с водной средой на стадии c), которая, в одном варианте осуществления, может иметь величину pH от 5 до 10, предпочтительно, от 6 до 9, и более предпочтительно, от 7 до 9, измеренную при 20°C и 1013 гПа.

- В случае необходимости, может быть осуществлена корректировка pH путем 35 добавления кислот или щелочных соединений, которые, предпочтительно, не содержат ионы многовалентных металлов. Корректировку pH до более высоких значений проводят, например, путем добавления гидроксида натрия или калия.

- В частности, для полимеризаций в растворе, конверсию обычно прерывают после того, как степень превращения мономера достигает от 5 масс.% до 25 масс.%, 40 предпочтительно, от 10 масс.% до 20 масс.%, от исходных количеств используемых мономеров.

Превращение мономера в процессе полимеризации может контролироваться в режиме реального времени путем постоянного определения вязкости или методом спектроскопии.

- 45 На стадии c), среду, полученную на стадии b), контактируют с водной средой, включающей, по меньшей мере, одно соединение, имеющее НКТР, с порогом осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно 5 до 100°C, более предпочтительно, 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, 20 до 70°C, и удаления, по меньшей мере, частично,

органического разбавителя, и удаления, в случае присутствия в среде, по меньшей мере, частично, остаточных мономеров с получением водной суспензии, включающей множество частиц сополимера. Контактное взаимодействие может быть осуществлено в любой емкости, подходящей для этой цели, в периодическом или непрерывном режиме, при этом непрерывный режим является предпочтительным. В промышленности, такое контактирование обычно проводят в отпарной колонне, испарительном барабане или в любой другой емкости, обычно применяемой для разделения жидкой фазы и паров.

Например, количество водной среды, приводимое в контакт со средой, полученной на стадии b), выбирают так, чтобы массовое отношение сополимера, содержащегося в среде, полученной на стадии b), к водной среде составляло от 1:1 до 1:1000, предпочтительно, от 1:1 до 200, более предпочтительно, от 1:3 до 1:20, еще более предпочтительно, от 1:5 до 1:15, при этом массовое отношение от 1:5 до 1:10 являются еще более предпочтительным.

Для удаления органического разбавителя и, необязательно, мономеров могут быть также использованы другие типы дистилляции, которые позволяют удалять последовательно или одновременно остаточные мономеры и органический разбавитель с требуемой степенью разделения. Процессы дистилляции для разделения жидкостей с различными температурами кипения хорошо известны в технике, и они описаны, например, в энциклопедии Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, 4th Edition, pp. 8-311, содержание которой включено в изобретение путем ссылки на нее. Обычно, непрореагировавшие мономеры и разбавитель могут быть рециркулированы, либо по отдельности, либо вместе, на стадию a) способа согласно изобретению.

Давление на стадии c), и в одном варианте осуществления, в отпарной колонне или испарительном барабане зависит от органического разбавителя и мономеров, используемых на стадии b), но обычно оно находится в диапазоне от 100 гПа до 5000 гПа.

Температуру на стадии c) выбирают так, чтобы она была достаточной для, по меньшей мере, частичного, удаления органического разбавителя и остаточных мономеров, если они присутствуют.

В одном варианте осуществления, температура составляет от 10 до 100°C, предпочтительно, от 50 до 100°C, более предпочтительно, от 60 до 95°C, и еще более предпочтительно, от 75 до 95°C.

После контактирования среды, полученной на стадии b), с водной средой, включающей, по меньшей мере, одно соединение, имеющее НКТР, среду, в частности, когда полимеризацию проводят методом суспензионной полимеризации, тут же подвергают дестабилизации путем удаления стабилизирующего органического разбавителя и обычно быстрого нагревания выше температуры стеклования полимера. В случаях суспензионной полимеризации, тонкодисперсные частицы сополимера в суспензии затем агломерируют обычно в течение очень короткого периода времени, обычно в течение менее одной секунды, с образованием частиц сополимера, суспендированных в водной суспензии.

Что касается, по меньшей мере, соединения, имеющего НКТР, ранее рассматриваемого в качестве обычного антиагломеранта, такого как стеарат кальция, то, исходя из наблюдений авторов настоящего изобретения, но не приводя в качестве подтверждения какую-либо теорию, можно предположить, что водная среда, содержащая, по меньшей мере, одно соединение, имеющее НКТР, вытесняется из соединений, имеющих НКТР, в результате чего в водной суспензии, по меньшей мере, в ее части, согласно наблюдениям, описанным в экспериментальном разделе,

существенная доля соединений, имеющих НКТР, являются частью частиц сополимера и, по-видимому, эти соединения связаны с поверхностью частиц сополимера, вследствие чего проявляется мощный антиагломерирующий эффект. Подходящие соединения, имеющие НКТР, выбирают, например, из группы, состоящей из следующих соединений:

поли(N-изопропилакриламид), поли(N-изопропилакриламид-со-N,N-диметилакриламид, поли(N-изопропилакриламид)-alt-2-гидроксиэтилметакрилат, поли(N-винилкапролактан), поли(N,N-диэтилакриламид), поли[2-(диметиламино)этилметакрилат], поли(2-аксазолин) гликополимеры, поли(3-этил-N-винил-2-пирролидон), гидроксипропилцеллюлоза, полиоксиэтилен (20) сорбитан моностеарат, полиоксиэтилен (20) сорбитан монолаурат, полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, поли(этиленгликоль)метакрилаты с числом этиленгликолевых звеньев от 2 до 6, полиэтиленгликоль-со-полипропиленгликоли, предпочтительно, с числом этиленгликолевых звеньев от 2 до 6 и числом пропиленгликолевых звеньев от 2 до 6, соединения формулы (I)



где y от 3 до 10, и x и z от 1 до 8, где $y+x+z$ составляет от 5 до 18,

полиэтиленгликоль-со-полипропиленгликоль, предпочтительно, с числом этиленгликолевых звеньев от 2 до 8 и с числом пропиленгликолевых звеньев от 2 до 8, этоксилированные изо- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -спирты, предпочтительно, со степенью этоксилирования от 4 до 8, полиэтиленгликоль с числом этиленгликолевых звеньев от 4 до 50, предпочтительно, от 4 до 20, полипропиленгликоль с числом пропиленгликолевых звеньев от 4 до 30, предпочтительно, от 4 до 15, монометиловый эфир, диметиловый эфир, моноэтиловый эфир и диэтиловый эфир полиэтиленгликоля с числом этиленгликолевых звеньев от 4 до 50, предпочтительно, от 4 до 20, монометиловый эфир, диметиловый эфир, моноэтиловый эфир и диэтиловый эфир полипропиленгликоля с числом пропиленгликолевых звеньев от 4 до 50, предпочтительно, от 4 до 20, при этом, в другом варианте осуществления, упомянутые выше соединения, имеющие НКТР, дополнительно включают гидроксипропилцеллюлозу, и при этом метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза являются предпочтительными.

В одном варианте осуществления, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза имеют степень замещения от 0,5 до 2,8 при теоретически максимально возможной степени замещения, равной 3, предпочтительно, от 1,2 до 2,5, и более предпочтительно, от 1,5 до 2,0.

В одном варианте осуществления, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза имеют MS (молярное замещение) от 3, предпочтительно, от 4, более предпочтительно, от 4 до 20, относительно этиленгликолевых или пропиленгликолевых групп в звене глюкозы.

Количество соединений, имеющих НКТР, присутствующих в водной среде, используемой на стадии с), составляет, например, от 1 до 20000 ppm, предпочтительно, от 3 до 10000 ppm, более предпочтительно, от 5 до 5000 ppm, и еще более предпочтительно, от 10 до 5000 ppm, относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В одном варианте осуществления, соединения, имеющие НКТР, обладают молекулярной массой, по меньшей мере, 1500 г/моль, предпочтительно, по меньшей мере, 2500 г/моль, и более предпочтительно, по меньшей мере, 4000 г/моль.

При использовании смеси различных соединений, имеющих НКТР, средневесовая

молекулярная масса составляет, например, от 1500 до 2000000.

Во избежание неоднозначности толкования, следует отметить, что водная суспензия, полученная на стадии с), отличается и не имеет никакого отношения к полимерной суспензии, которая может быть получена, в некоторых вариантах осуществления, на

стадии b). В случае проведения стадии b) методом полимеризации в растворе, после контакта с водой, органический разбавитель испаряют, и сополимер образует частицы сополимера, суспендированные в водной суспензии.

По меньшей мере, частичное удаление органического разбавителя и мономеров, если они все еще присутствуют после полимеризации, требует значительного количества тепла для компенсации тепла испарения, которое может быть обеспечено, например, путем нагревания емкости, в которой проводят стадию с), либо за счет внешнего нагрева, либо, в предпочтительном варианте осуществления, дополнительно или в качестве варианта, путем введения пара, что дополнительно способствует удалению органического разбавителя и мономеров, если они все еще присутствуют после полимеризации (отгонка водяным паром).

Стадия с) может быть проведена периодически или непрерывно, при этом непрерывный режим является предпочтительным.

В одном варианте осуществления температура суспензии, полученной на стадии с), составляет от 50 до 100°C, предпочтительно, от 60 до 100°C, более предпочтительно, от 70 до 95°C, и еще более предпочтительно, от 75 до 95°C.

Даже если в этом нет особой необходимости, в одном варианте осуществления, температура на стадии с) превышает самый высокий измеренный порог осаждения, по меньшей мере, одного используемого соединения, имеющего НКТР.

Самый высокий измеренный порог осаждения означает самый высокий порог осаждения, измеренный с помощью пяти, или, в другом варианте осуществления, с помощью трех методов, описанных выше. Если порог осаждения не может быть измерен, по каким-либо причинам, с помощью одного или двух методов, то берут величину самого высокого порога осаждения, измеренную при других определениях, в качестве самого высокого измеренного порога осаждения.

В одном варианте осуществления, удаление органического разбавителя проводят до тех пор, пока водная суспензия не будет содержать менее 10 масс.% органического разбавителя в расчете на сополимер, содержащийся в частицах сополимера полученной водной суспензии, предпочтительно, менее чем 7 масс.%, и еще более предпочтительно, менее чем 5 масс.%, и даже еще более предпочтительно, менее чем 3 масс.%.

Это было не известно ранее, и в настоящее время это является достаточно неожиданным, что может быть получена водная суспензия, включающая множество частиц сополимера с очень низкими содержаниями или даже с отсутствием антиагломерантов, выбранных из солей карбоновых кислот с ионами одновалентных или многовалентных металлов и из слоистых минералов.

Поэтому, применение соединений, имеющих НКТР, с порогом осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно, от 5 до 100°C, более предпочтительно, от 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, от 20 до 70°C в качестве антиагломерантов, в частности, для определенных выше частиц сополимера, также входит в объем изобретения.

Следовательно, описанные выше водные суспензии и суспензии, получаемые на стадии с), сами по себе также входят в объем изобретения.

Водные суспензии, полученные на стадии с), служат в качестве идеального исходного материала для получения частиц сополимера в выделяемой форме.

Поэтому, на следующей стадии d), частицы сополимера, содержащиеся в водной суспензии, полученной на стадии с), могут быть выделены с получением частиц сополимера.

Выделение может быть осуществлено флотацией, центрифугированием, обезвоживанием в экструдере-водоотделителе или любыми другими методами, известными специалистам в этой области, для разделения твердых веществ от жидкостей.

В одном варианте осуществления, отделенную водную среду рециркулируют на стадию с), если это требуется, после пополнения содержания соединений, имеющих НКТР, воды и, необязательно, других компонентов, которые были удалены с частицами сополимера.

На следующей стадии e), частицы сополимера, полученные на стадии d), сушат, предпочтительно, до остаточного содержания летучих компонентов 7000 или менее, предпочтительно, 5000 или менее, еще более предпочтительно, 4000 или менее, и в еще одном варианте осуществления, 2000 ppm или менее, предпочтительно, 1000 ppm или менее.

Используемый в изобретении термин "летучие компоненты" обозначает соединения, имеющие температуры кипения ниже 250°C, предпочтительно, 200°C или менее при стандартном давлении, и включает воду, а также оставшиеся органические разбавители.

Было обнаружено, что после стадии d), материал, полученный согласно изобретению без использования стеарата кальция, характеризуется пониженным содержанием фракций очень мелких частиц при окончательной обработке по сравнению с материалом, полученным стандартными методами. Снижение содержания фракции очень мелких частиц является преимуществом с точки зрения уменьшения степени загрязнения и снижения частоты чистки оборудования, требуемой на стадии d).

Сушка может быть осуществлена известными специалистам в этой области традиционными методами, которые включают сушку на подогретом сетчатом конвейере.

Когда это требуется, например, при получении продуктов с одностипными свойствами, содержащих обычные количества стеаратов или пальмитатов ионов многовалентных металлов, в частности, стеарата и пальмитата кальция или стеарата и пальмитата цинка, эти стеараты или пальмитаты ионов многовалентных металлов могут быть добавлены к частицам сополимера, полученным согласно изобретению, например, на стадии d) или e), предпочтительно, на стадии e). Это может быть осуществлено, например, на стадии e) путем распыления водных суспензий указанных стеаратов и/или пальмитатов ионов многовалентных металлов на частицы сополимера. Стеараты и/или пальмитаты ионов многовалентных металлов, в частности, стеарат и/или пальмитат кальция и/или цинка, могут также быть добавлены в любой момент или на стадии после образования водной суспензии частиц сополимера на стадии с).

Существует также возможность использовать преимущества соединений, имеющих НКТР, путем добавления, по меньшей мере, одного соединения, имеющего НКТР, в технологический процесс, использующий антиагломеранты известного уровня техники на стадиях а) и в). В частности, агломерация частиц галогенированного эластомера в водных суспензиях, полученных с использованием стеаратов и/или пальмитатов ионов многовалентных металлов, таких как стеарат и/или пальмитат кальция и/или цинка, может быть существенно замедлена в результате добавления, по меньшей мере, одного соединения, имеющего НКТР, после образования частиц сополимера.

Поэтому, изобретение охватывает также общее применение соединений, имеющих НКТР, включая их предпочтительные варианты осуществления, в процессе обработки частиц сополимера.

В зависимости от метода сушки, частицы сополимера могут также приобретать различную форму, и такие частицы называют в изобретении частицами сополимера, имеющими определенную форму. Частицами сополимера, имеющими определенную форму, являются, например, гранулы. Такие частицы сополимера, имеющие определенную форму, также входят в объем изобретения, и их получают, например, сушкой в экструдере с последующим гранулированием на выходе из экструдера. Такое гранулирование может быть осуществлено под водой. Способ согласно изобретению позволяет получать частицы сополимера и частицы сополимера с определенной формой, которые характеризуются регулируемым или, если требуется, чрезвычайно низким содержанием ионов одновалентных и многовалентных металлов.

Поэтому, изобретение охватывает частицы сополимера (с определенной формой), имеющие содержание сополимера 98,5 масс.% или более, предпочтительно, 98,8 масс.% или более, более предпочтительно, 99,0 масс.% или более, или еще более предпочтительно, 99,2 масс.% или более, и еще более предпочтительно, 99,4 масс.% или более, и в другом варианте осуществления, 99,5 масс.% или более, предпочтительно, 99,7 масс.% или более.

В одном варианте осуществления, частицы сополимера (с определенной формой) включают 550 ppm или менее, предпочтительно, 400 ppm или менее, более предпочтительно, 300 ppm или менее, еще более предпочтительно, 250 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 150 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 100 ppm или менее, солей ионов одновалентных или многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

В одном варианте осуществления, частицы сополимера (с определенной формой) включают 5000 ppm или менее, предпочтительно, 2000 ppm или менее, более предпочтительно, 1000 ppm или менее, еще более предпочтительно, 500 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 100 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 50 ppm или менее, предпочтительно, 50 ppm или менее, более предпочтительно, 10 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, не включают соединений, не имеющих НКТР, выбранные из группы, состоящей из ионных или неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и антиагломерантов.

В другом аспекте, изобретение предлагает частицы сополимера (с определенной формой), включающие соли ионов многовалентных металлов в количестве 500 ppm или менее, предпочтительно, 400 ppm или менее, более предпочтительно, 250 ppm или менее, еще более предпочтительно, 150 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 100 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 50 ppm или менее, в расчете на содержащийся в них металл.

Частицы сополимера (с определенной формой) согласно изобретению могут дополнительно включать антиоксиданты, например, по меньшей мере, один антиоксидант из перечисленных выше.

Особенно предпочтительными являются пентаэритриттетраakis[3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропановая кислота (также известная как Irganox® 1010) и 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (BHT).

Количество антиоксиданта в частицах сополимера (с определенной формой) составляет, например, от 50 ppm до 1000 ppm, предпочтительно, от 80 ppm до 500 ppm, и в другом варианте осуществления, от 300 ppm до 700 ppm.

Количество антиоксиданта в частицах сополимера (с определенной формой) составляет, например, от 50 ppm до 1000 ppm, предпочтительно, от 80 ppm до 500 ppm, и в другом варианте осуществления, от 300 ppm до 700 ppm.

Обычно, недостающая до 100 масс.% часть включает соединения, имеющие НКТР, летучие компоненты, все соли ионов многовалентных металлов, если они использовались, а также низкие содержания солей одновалентных металлов, таких как хлорид натрия.

В одном варианте осуществления, количество соединений, имеющих НКТР, присутствующих в частицах сополимера (с определенной формой), составляет от 1 ppm до 5000 ppm, предпочтительно, от 1 ppm до 2000 ppm, и в более предпочтительном варианте осуществления, от 5 до 1000 ppm или от 5 до 500 ppm, от 5 до 1000 ppm или от 5 до 500 ppm.

В другом предпочтительном варианте осуществления, количество соединений, имеющих НКТР, присутствующих в частицах сополимера (с определенной формой), составляет от 5 до 100 ppm, предпочтительно, от 5 до 50 ppm, и более предпочтительно, от 5 до 30 ppm.

В одном варианте осуществления, количество солей ионов одновалентных металлов, присутствующих в частицах сополимера (с определенной формой), составляет от 1 ppm до 1000 ppm, предпочтительно, от 10 ppm до 500 ppm, и в более предпочтительном варианте осуществления, от 10 до 200 ppm.

В одном варианте осуществления количество стеаратов или пальмитатов ионов многовалентных металлов, присутствующих в частицах сополимера (с определенной формой), составляет от 0 до 4000 ppm, предпочтительно, от 0 до 2000 ppm, более предпочтительно, от 0 до 1000 ppm, и в более предпочтительном варианте осуществления, от 0 до 500 ppm.

В одном варианте осуществления, изобретение, поэтому, охватывает частицы сополимера (с определенной формой), включающие

I) 96,0 масс.% или более, предпочтительно, 97,0 масс.% или более, более предпочтительно, 98,0 масс.% или более, еще более предпочтительно, 99,0 масс.% или более, и еще более предпочтительно, 99,2 масс.% или более, и в другом варианте осуществления, 99,5 масс.% или более сополимера

II) от 0 до 3,0 масс.%, предпочтительно, от 0 до 2,5 масс.%, более предпочтительно, от 0 до 1,0 масс.%, и более предпочтительно, от 0 до 0,40 масс.%, солей ионов одновалентных или многовалентных металлов, предпочтительно, стеаратов и пальмитатов ионов многовалентных металлов, и

III) от 1 ppm до 5000 ppm, предпочтительно, от 1 ppm до 2000 ppm, и в более предпочтительном варианте осуществления, от 5 до 1000 ppm или от 5 до 500 ppm, по меньшей мере, одного соединения, имеющего НКТР.

Когда соединение, имеющее НКТР, определяется в качестве обязательного компонента, изобретение охватывает не только частицы сополимера или частицы сополимера, имеющие определенную форму, которые в изобретении совокупно называют частицами сополимера (с определенной формой), но и любой тип сополимерной композиции, включающей соединения, имеющие НКТР.

В другом варианте осуществления, изобретение, поэтому, охватывает сополимерную композицию, в частности, композицию частиц сополимера (с определенной формой), включающую

I) 100 частей по массе сополимера (м.ч.)

II) от 0,0001 до 0,5, предпочтительно, от 0,0001 до 0,2, более предпочтительно, от

0,0005 до 0,1, еще более предпочтительно, от 0,0005 до 0,05 м.ч., по меньшей мере, одного соединения, имеющего НКТР, и

III) не включающую или включающую от 0,0001 до 3,0, предпочтительно, не включающую или включающую от 0,0001 до 2,0, более предпочтительно, не включающую или включающую от 0,0001 до 1,0, еще более предпочтительно, не включающую или включающую от 0,0001 до 0,5, и еще более предпочтительно, не включающую или включающую от 0,0001 до 0,3, и наиболее предпочтительно, не включающую или включающую от 0,0001 до 0,2 м.ч. солей ионов одновалентных или многовалентных металлов, предпочтительно, стеаратов и пальмитатов ионов одновалентных или многовалентных металлов, предпочтительно, включающую стеарат кальция, пальмитат кальция, стеарат цинка или пальмитат цинка, и

IV) не включающую или включающую от 0,005 до 0,3, предпочтительно, от 0,05 до 0,1, более предпочтительно, от 0,008 до 0,05, и еще более предпочтительно, от 0,03 до 0,07 частей по массе антиоксидантов

V) от 0,005 до 1,5, предпочтительно, от 0,05 до 1,0, более предпочтительно, от 0,005 до 0,5, еще более предпочтительно, от 0,01 до 0,3, и даже еще более предпочтительно, от 0,05 до 0,2 частей по массе летучих компонентов, имеющих температуру кипения при стандартном давлении 200°C или менее.

Предпочтительно, чтобы упомянутые выше компоненты I)-V) составляли в сумме от 100,00501 до 105,300000 частей по массе, предпочтительно, от 100,00501 до 104,100000 частей по массе (м.ч.), более предпочтительно, от 100,01 до 103,00 частей по массе, еще более предпочтительно, от 100,10 до 101,50 частей по массе, и еще более предпочтительно, от 100,10 до 100,80 частей по массе, и все вместе они составляли от 99,80 до 100,00 масс.%, предпочтительно, от 99,90 до 100,00 масс.%, более предпочтительно, от 99,95 до 100,00 масс.%, и даже еще более предпочтительно, от 99,97 до 100,00 масс.% от суммарной массы сополимерной композиции, в частности, частиц сополимера (с определенной формой).

Остающаяся часть, если таковая имеется, может представлять собой соли или компоненты, которые не были упомянуты выше, и источниками которых, например, является вода, применяемая для приготовления водной среды, используемой на стадии с), или продукты, в том числе продукты разложения, и соли из иницирующей системы, используемой на стадии b).

Определение свободных карбоновых кислот и их солей, в частности, стеарата или пальмитата кальция и цинка, может быть проведено методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (GC-FID) в соответствии со следующей методикой:

2 г образца сополимерной композиции взвешивают с точностью до 0,0001 г, помещают в сосуд емкостью 100 мл и объединяют с

а) 25 мл гексана, 1,000 мл раствора внутреннего стандарта с известным содержанием свободных карбоновых кислот, и

б) 25 мл гексана, 1,000 мл раствора внутреннего стандарта и 5 каплями концентрированной серной кислоты с известным содержанием солей карбоновых кислот.

Сосуд встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 12 часов. Затем добавляют 23 мл ацетона, и полученную смесь испаряют досуха при 50°C, на что уходит обычно 30 минут.

Затем добавляют 10 мл метанола и 2 капли концентрированной серной кислоты, встряхивают для смешения и нагревают в течение 1 часа до 50°C для превращения

карбоновых кислот в их метиловые эфиры. Затем добавляют 10 мл гексана и 10 мл деминерализованной воды, интенсивно перемешивают и отделяют слой гексана. 2 мл гексанового раствора используют для анализа методом GC-FID.

Специалистам в этой области хорошо известно, что технические стеараты, такие как стеарат кальция и цинка, также содержат примеси солей кальция и цинка с другими карбоновыми кислотами, таких как пальмитаты. Однако метод GC-FID также позволяет определять содержания других карбоновых кислот.

Прямое определение солей карбоновых кислот, в частности, стеаратов и пальмитатов, может быть проведено методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) следующим образом: образец каучука зажимают между двумя листочками силиконовой прокладочной бумаги в держателе для образцов и проводят анализ на инфракрасном спектрометре. Карбонильные пики стеарата кальция обнаруживаются при 1541,8 и 1577,2 см^{-1} . Пики подвергнутого нагревания стеарата кальция (другой модификации стеарата кальция, смотрите, например, публикацию *Journal of Colloid Science* Volume 4, Issue 2, April 1949, Pages 93-101) обнаруживаются при 1562,8 и 1600,6 см^{-1} , и их также включают при расчете содержания стеарата кальция. Эти пики соотносят с пиком при 950 см^{-1} для учета вариаций толщины образцов.

Путем сравнения высот пиков с высотой пиков известных стандартов с заранее известными содержаниями стеарата кальция, могут быть определены концентрации стеарата кальция. Аналогичный подход применяется и к солям других карбоновых кислот, в частности, к стеаратам и пальмитатам. Например, единственный карбонильный пик для стеарата цинка обнаруживается при 1539,5 см^{-1} , для стеарата натрия единственный карбонильный пик обнаруживается при 1558,5 см^{-1} .

Содержания ионов одновалентных или многовалентных металлов, в частности, ионов многовалентных металлов, таких как, кальций и цинк, обычно могут быть определены, и их так и определяли, если не было указано иначе, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) в соответствии с методикой EPA 6010 Method C, используя прослеживаемые калибровочные стандарты NIST после микроволнового разложения проб в соответствии с методикой EPA 3052 method C.

Дополнительно или в качестве варианта, содержание различных элементов может быть определено рентгенофлуоресцентным методом (XRF). Образец подвергают рентгеновскому облучению с достаточной энергией для возбуждения исследуемых элементов. Элементы будут выделять энергию, специфическую для типа элемента, которую обнаруживают с помощью соответствующего детектора. Сравнение со стандартами с известными концентрациями и такой же матрицей позволяет определить количество требуемого элемента. Содержание соединений, имеющих НКТР, в частности, содержание метилцеллюлозы, может быть определено, и ее содержание так и определяли, используя гельпроникающую хроматографию, на модуле для разделения Waters Alliance 2690/5, снабженном колонкой PolySep-GFC-P4000, 300×7,8 мм с управлением потоком и защитной колонкой PolySep-GFC-P4000, 35×7,8 мм, и дифференциальным рефрактометром Waters 2414 относительно стандартов с известной концентрацией. Так как при гельпроникающей хроматографии разделение осуществляется на основе молекулярной массы, то может потребоваться применение других колонок, кроме тех, которые упоминались выше, для того чтобы анализировать соединения, имеющие НКТР, с другим диапазоном молекулярных масс.

Образцы приготавливают в соответствии, например, со следующей методикой:

2 г образца сополимерных композиций взвешивают с точностью до 0,0001 г и растворяют в 30 мл гексанов, используя аппарат для встряхивания при низкой скорости в течение ночи в закрытом сосуде. Добавляют ровно 5 мл воды квалификации "для ВЭЖХ" при комнатной температуре, сосуд закрывают крышкой и встряхивают еще в течение 30 минут. После разделения, водную фазу подвергли анализу методом

гельпроникающей хроматографии, вводя пробу через шприцевой фильтр с размером пор 0,45 микрон.

Для специалистов в этой области является очевидным, что разные аналитические методы могут давать слегка отличающиеся результаты. Однако, что касается

рассмотренных выше методов, то было обнаружено, что результаты находятся в соответствии с указанными и присущими им пределами погрешности.

Так как соли ионов многовалентных металлов способствуют образованию зольного остатка, определяемого в соответствии со стандартом ASTM D5667 (reapproved version 2010), изобретение, кроме того, охватывает сополимерную композицию, в частности, композицию частиц сополимера (с определенной формой), включающую 98,5 масс.% или более, предпочтительно, 98,8 масс.% или более, более предпочтительно, 99,0 масс.% или более, еще более предпочтительно, 99,2 масс.% или более, и еще более предпочтительно, 99,4 масс.% или более, и в другом варианте осуществления, 99,5 масс.% или более, сополимера, и имеющую зольный остаток, определяемый в соответствии со стандартом ASTM D5667, 0,08 масс.% или менее, предпочтительно, 0,05 масс.% или менее, более предпочтительно, 0,03 масс.% или менее, и еще более предпочтительно, 0,015 масс.% или менее.

В предпочтительном варианте осуществления, упомянутая выше сополимерная композиция, в частности, композиция частиц сополимера (с определенной формой), дополнительно включает от 1 ppm до 5000 ppm, предпочтительно, от 1 ppm до 2000 ppm, и в более предпочтительном варианте осуществления, от 5 до 1000 ppm или от 5 до 500 ppm, по меньшей мере, одного соединения, имеющего НКТР.

Для всех описанных выше сополимерных композиций, в одном варианте осуществления, содержание зольного остатка, определенное методом ASTM D5667, составляет, например, 0,2 масс.% или менее, предпочтительно, 0,1 масс.% или менее, более предпочтительно, 0,080 масс.% или менее, и еще более предпочтительно, 0,050 масс.% или менее, или, в другом варианте осуществления, 0,030 масс.% или менее, предпочтительно, 0,020 масс.% или менее, и более предпочтительно, 0,015 масс.% или менее.

Предпочтительные сополимеры представляют собой уже описанные выше сополимеры, и они включают сополимеры, содержащие повторяющиеся звенья, по меньшей мере, из одного изоолефина и, по меньшей мере, из одного мультиолефина.

Примеры подходящих изоолефинов включают мономеры изоолефинов, имеющие от 4 до 16 углеродных атомов, предпочтительно, от 4 до 7 углеродных атомов, такие как изобутен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен. Предпочтительным изоолефином является изобутен.

Примеры подходящих мультиолефинов включают изопрен, бутадиен, 2-метилбутадиен, 2,4-диметилбутадиен, пиперилен, 3-метил-1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-неопентилбутадиен, 2-метил-1,5-гексадиен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен, 2-метил-1,4-пентадиен, 4-бутил-1,3-пентадиен, 2,3-диметил-1,3-пентадиен, 2,3-дибутил-1,3-пентадиен, 2-этил-1,3-пентадиен, 2-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилцикло-пентадиен, циклогексадиен и 1-винилциклогексадиен.

Предпочтительными мультиолефинами являются изопрен и бутадиен. Особо

предпочтительным является изопрен.

Сополимеры могут дополнительно включать, или могут не включать, повторяющиеся звенья из дополнительных олефинов, которые не являются ни изоолефинами, ни мультиолефинами.

5 Примеры таких подходящих олефинов включают β -пинен, стирол, дивинилбензол, диизопропенилбензол о-, м- и п-алкилстиролы, такие как о-, м- и п-метилстирол.

10 Содержание мультиолефина в сополимерах, полученных в соответствии с изобретением, обычно составляет 0,1 моль.% или более, предпочтительно, от 0,1 моль.% до 15 моль.%, в другом варианте осуществления, 0,5 моль.% или более, предпочтительно, от 0,5 моль.% до 10 моль.%, в другом варианте осуществления, 0,7 моль.% или более, предпочтительно, от 0,7 до 8,5 моль.%, в частности, от 0,8 до 1,5 или от 1,5 до 2,5 моль.%, или от 2,5 до 4,5 моль.% или от 4,5 до 8,5 моль.%, в частности, при использовании изобутена и изопрена.

15 Термин "содержание мультиолефина" означает молярное количество повторяющихся звеньев из мультиолефинов относительно всех повторяющихся звеньев сополимера. Частицы сополимера, полученные согласно изобретению, обычно имеют вид светлого комкообразного материала.

В одном варианте осуществления, частицы сополимера имеют насыпную плотность от 0,05 кг/л до 0,800 кг/л.

20 На дополнительной стадии f), частицы сополимера, полученные на стадии e), подвергают процессу профилирования, такому как упаковка в кипы.

Поэтому, изобретение охватывает профилированное изделие, в частности, упакованную кипу, полученную профилированием, в частности, упаковкой в кипу частиц сополимера, полученных на стадии e). Профилирование может быть
25 осуществлено с помощью известного специалистам в этой области любого стандартного оборудования для этих целей. Упаковка в кипы может быть осуществлена с помощью, например, традиционных выпускаемых промышленностью прессов для упаковки в кипы. Профилированные изделия, изготовленные из частиц сополимера (с определенной формой) или включающие частицы сополимера (с определенной формой), также входят
30 в объем более широкого термина "сополимерные композиции".

В одном варианте осуществления, профилированное изделие, в частности, упакованное в кипы, имеет плотность от 0,700 кг/л до 0,850 кг/л.

В другом варианте осуществления, профилированное изделие имеет кубическую форму и имеет массу от 10 до 50 кг, предпочтительно, от 25 до 40 кг.

35 Для специалистов в этой области является очевидным, что плотность профилированного изделия, в частности, упакованной кипы, является более высокой, чем насыпная плотность частиц сополимера, используемых для производства профилированного изделия.

Смеси

40 Сополимерные композиции, в частности, частицы сополимера, частицы полимера с определенной формой и профилированные изделия, изготовленные из частиц сополимера (с определенной формой) или включающие их, называют в изобретении сополимерами согласно изобретению. Один или более сополимеров согласно изобретению могут быть смешаны, либо друг с другом, либо, дополнительно или, в качестве варианта, по меньшей
45 мере, с одним дополнительным каучуком, который, предпочтительно, выбирают из группы, состоящей из натурального каучука (NR), эпоксицированного натурального каучука (ENR), полиизопренового каучука, полиизобутиленового каучука, полистиролбутадиенового каучука (SBR), хлоропренового каучука (CR),

полибутадиенового каучука (BR), перфторэластомера (FFKM/FFPM), этиленвинилацетатного (EVA) каучука, этиленакрилатного каучука, полисульфидного каучука (TR), полиизопренбутадиенового каучука (IBR), стиролизопренбутадиенового каучука (SIBR), этиленпропиленового каучука (EPR), этиленпропилендиенового каучука М-класса (EPDM), полифниленсульфида, нитрилбутадиенового каучука (NBR), гидрированного нитрилбутадиенового каучука (HNBR), полимеров оксида пропилена, звездно-разветвленного бутилкаучука и галогенированного звездно-разветвленного бутилкаучука, бутилкаучуков, которые не являются предметом настоящего изобретения, то есть содержащие различные концентрации ионов многовалентных металлов или имеющие разную степень чистоты, бромированного бутилкаучука и хлорированного бутилкаучука, звездно-разветвленного полиизобутиленового каучука, звездно-разветвленного бромированного бутилполи-изобутиленизопренового каучука, полиизобутиленпараметилстирола и галогенированного полиизобутиленпараметилстирола, галогенированного полиизобутиленизопренпараметилстирола, полиизобутиленизопренстирола, галогенированного полиизобутилен-изопренстирола, полиизобутиленизопренальфаметилстирола, галогенированного полиизобутиленизопренальфаметилстирола.

Один или более сополимеров согласно изобретению или смеси с дополнительными каучуками, описанными выше, могут быть далее смешаны, дополнительно или в качестве варианта, например, одновременно или по отдельности, по меньшей мере, с одним термопластом, который, предпочтительно, выбирают из группы, состоящей из полиуретана (PU), полиакриловых сложных эфиров (АСМ, РММА), термопластических сложных полиэфиров уретана (AU), термопластических простых полиэфиров уретана (EU), перфторалкоксиалкана (РФА), политетрафторэтилена (PTFE) и политетрафторэтилена (PTFE).

Один или более сополимеров согласно изобретению или смеси с дополнительными каучуками и/или термопластами, описанными выше, могут быть компаундированы с одним или более наполнителями. Наполнители могут представлять собой неминеральные наполнители, минеральные наполнители или их смеси. Неминеральные наполнители являются предпочтительными, в некоторых вариантах осуществления, и они включают, например, сажи, каучуковые гели и их смеси. Подходящие сажи предпочтительно получают с помощью плазменного процесса, сжигания угля в печах или сжигания природного газа. Предпочтительно, чтобы сажи имели удельную поверхность, определенную методом Брунауэра-Эммета-Теллера (BET), от 20 до 200 м²/г. Несколькими конкретными примерами саж являются сажи марок SAF, ISAF, HAF, FEF и GPF. Каучуковые гели представляют собой, предпочтительно, гели на основе полибутадиена, сополимеров бутадиена со стиролом, сополимеров бутадиена с акрилонитрилом и полихлоропрена.

Подходящие минеральные наполнители включают, например, диоксид кремния, силикаты, глину, бентонит, вермикулит, нонтронит, бейделлит, волконскоит, гекторит, сапонит, лапонит, сауконит, магадиит, кеньяит, ледикит, гипс, оксид алюминия, тальк, стекло, оксиды металлов (например диоксид титана, оксид цинка, оксид магния, оксид алюминия), карбонаты металлов (например карбонат магния, карбонат кальция, карбонат цинка), гидроксиды металлов (например гидроксид алюминия, гидроксид магния) или их смеси.

Высушенные частицы аморфного диоксида кремния, подходящие для применения в качестве минеральных наполнителей, могут иметь средний размер агломерированных

частиц в диапазоне от 1 до 100 микрон, или от 10 до 50 микрон, или от 10 до 25 микрон. В одном варианте осуществления, менее чем 10 объемных процентов агломерированных частиц могут иметь размер меньше 5 микрон. В одном варианте осуществления, менее чем 10 объемных процентов агломерированных частиц могут иметь размер больше 50 микрон. Подходящий высушенный аморфный диоксид кремния может иметь, например, удельную поверхность, определенную методом Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) в соответствии с немецким отраслевым стандартом DIN 66131, от 50 до 450 квадратных метров на грамм. Абсорбция дибутилфталата, измеренная в соответствии с DIN 53601, может составлять от 150 до 400 грамм на 100 грамм диоксида кремния. Потери при сушке, измеренные в соответствии с DIN ISO 787/11, могут составлять от 0 до 10 массовых процентов. Подходящие наполнители из диоксида кремния производятся фирмой PPG Industries Inc под торговыми названиями HiSil™ 210, HiSil™ 233 и HiSil™. Кроме того, подходящими наполнителями из диоксида кремния являются Vulkasil™ S и Vulkasil™ N, выпускаемые фирмой Bayer AG.

Наполнители с высоким аспектным отношением, применяемые в настоящем изобретении, могут включать глины, тальки, слюды и другие подобные наполнители с аспектным отношением, по меньшей мере, 1:3. Наполнители могут включать материалы неокруглой или неизометрической формы с пластинчатой или игольчатой структурой. Аспектное отношение определяется как отношение среднего диаметра круга с такой же площадью, как поверхность пластинки, к средней толщине пластинки. Аспектное отношение для наполнителей в форме игл и волокон представляет собой отношение длины к диаметру. Наполнители с высоким аспектным отношением могут иметь аспектное отношение, по меньшей мере, 1:5, или, по меньшей мере, 1:7, или в диапазоне от 1:7 до 1:200. Наполнители с высоким аспектным отношением могут иметь, например, средний размер частиц в диапазоне от 0,001 до 100 микрон, или от 0,005 до 50 микрон, или от 0,01 до 10 микрон. Подходящие наполнители с высоким аспектным отношением могут иметь удельную поверхность, определенную методом Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) в соответствии с немецким отраслевым стандартом DIN 66131, от 5 до 200 квадратных метров на грамм. Наполнители с высоким аспектным отношением могут включать наноглину, такую как, например, органически модифицированная наноглина. Примеры наноглин включают природные порошкообразные смектитовые глины (например, натриевый или кальциевый монтмориллонит) или синтетические глины (например, гидроталькит или лапонит). В одном варианте осуществления, наполнитель с высоким аспектным отношением может включать органически модифицированные монтмориллонитовые наноглины. Как известно, глины могут быть модифицированы путем замещения переходного металла на ониевый ион, для придания глине свойств поверхностно-активного вещества, что способствует образованию дисперсии глины в целом гидрофобной среде полимера. В одном варианте осуществления, ониевые ионы представляют собой ионы на основе фосфора (например, фосфониевые ионы) или на основе азота (например, аммониевые ионы), и они содержат функциональные группы, имеющие от 2 до 20 углеродных атомов. Глины могут быть приготовлены, например, с размером частиц в нанодиапазоне, например, менее 25 мкм по объему. Размер частиц может находиться в диапазоне от 1 до 50 мкм, или от 1 до 30 мкм, или от 2 до 20 мкм. Помимо диоксида кремния, наноглины могут также содержать некоторое количество оксида алюминия. Например, наноглины могут содержать от 0,1 до 10 масс.% оксида алюминия, или от 0,5 до 5 масс.% оксида алюминия, или от 1 до 3 масс.% оксида алюминия. Примеры производимых промышленностью органически модифицированных наноглин в качестве минеральных

наполнителей с высоким аспектным отношением включают, например, глины под торговым названием Cloisite® 10A, 20A, 6A, 15A, 30B или 25A.

Один или более сополимеров согласно изобретению или смеси с дополнительными каучуками и/или термопластами или соединениями, описанными выше, называют в совокупности в изобретении полимерными продуктами, и они могут дополнительно содержать другие ингредиенты, такие как вулканизирующие агенты, ускорители реакции, ускорители вулканизации, вспомогательные вещества для ускорения вулканизации, антиоксиданты, вспениватели, вещества, замедляющие старение, термостабилизаторы, светостабилизаторы, противоозоновые стабилизаторы, вещества для улучшения технологических свойств, пластификаторы, реагенты, придающие клейкость, порообразующие вещества, красящие вещества, пигменты, воски, материалы, добавляемые к основному материалу для его удешевления, органические кислоты, ингибиторы, оксиды металлов и активаторы, такие как триэтанолламин, полиэтиленгликоль, гексантириол и другие вещества, которые хорошо известны в резиновой промышленности. Эти ингредиенты используют в традиционных количествах, которые зависят, помимо прочего, от предполагаемого применения конечного продукта.

Было обнаружено, что сополимеры согласно изобретению особенно полезны с точки зрения получения компаундов для специальных применений.

В одном варианте осуществления, изобретение охватывает герметики, в частности, герметики для окон, включающие сополимеры согласно изобретению.

Оконные стеклопакеты подвергаются воздействию различных нагрузок в результате открывания и закрывания окон, напора ветра и изменений температуры. Способность герметиков компенсировать эти деформации при дополнительном воздействии влажности, УФ-излучения и тепла определяет срок службы стеклопакета. Другой очень важной эксплуатационной характеристикой для производителей стеклопакетов является предотвращение возникновения такого явления, как химическое затуманивание.

Испытание может быть проведено, например, в соответствии со стандартом ASTM E 2189. Химическое затуманивание представляет собой неэстетическое на вид накопление летучих органических химических веществ, которые откладываются на внутренних поверхностях стекол в течение времени. Такое затуманивание может быть вызвано летучими компонентами герметиков, и, поэтому, составы герметиков для окон должны содержать ингредиенты, которые не вызывают затуманивания внутри стеклопакета.

Было обнаружено, что затуманивание может быть значительно уменьшено или даже исключено в случае герметиков, включающих сополимеры. В связи с этим, изобретение охватывает герметики, в частности, герметики для окон, включающие сополимер согласно изобретению в количестве от 0,1 до 60 масс.%, предпочтительно, от 0,5 до 40 масс.%, более предпочтительно, от 5 до 30 масс.% и более предпочтительно, от 15 до 30 масс.%, при этом герметик, в частности, герметик для окон, характеризуется отношением сополимера к солям карбоновой кислоты с ионами одновалентных и многовалентных металлов, по меньшей мере, 250:1, предпочтительно, по меньшей мере, 500:1, более предпочтительно, по меньшей мере, 1000:1 и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 2000:1. Такие соотношения не достигаются в случае использования традиционных методов получения сополимеров.

Герметики, в частности, герметики для окон, дополнительно содержат:

- по меньшей мере, один определенный выше наполнитель, и/или
- по меньшей мере, один дополнительный каучук и/или некристаллические термопласты, и/или
- по меньшей мере, один определенный выше антиоксидант, и/или

- по меньшей мере, одну углеводородную смолу

Предпочтительные наполнители для герметиков, в частности, для герметиков для окон, выбирают из группы, состоящей из сажи и армирующих бесцветных или белых наполнителей, предпочтительно, карбоната кальция, сульфата кальция, силикатов алюминия, глины, таких как каолиновая глина, диоксида титана, слюды, талька и диоксида кремния, при этом карбонат кальция является особенно предпочтительным.

Предпочтительные дополнительные каучуки для герметиков, в частности, для герметиков для окон, выбирают из группы, состоящей из дополнительных каучуков, перечисленных выше.

Предпочтительные антиоксиданты для герметиков, в частности, для герметиков для окон, выбирают из группы, состоящей из антиоксидантов, перечисленных выше, при этом антиоксиданты, имеющие молекулярную массу, по меньшей мере, 500, такие как Irganox® 1010, являются предпочтительными.

Используемый в изобретении термин "углеводородная смола" хорошо известен специалистам в этой области и относится к соединению, которое является твердым веществом при 23°C в отличие от жидких пластифицирующих соединений, таких как масла. Углеводородные смолы представляют собой полимеры на основе углерода и водорода, которые могут быть использованы, в частности, как пластификаторы или реагенты, придающие клейкость, в полимерных матрицах. Они описаны, например, в монографии "Hydrocarbon resins" by R. Mildenberg, M. Zander and G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9), глава 5 которой посвящена их применению.

Углеводородные смолы могут быть алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими, гидрированными ароматическими. Они могут быть также природными или синтетическими, независимо от того, является ли для них основой нефть, или нет (и если является, то их также называют нефтяными смолами).

Предпочтительно, чтобы их температура стеклования (T_g) была выше 0°C, предпочтительно, выше 50°C, более предпочтительно, от 50°C до 150°C, еще более предпочтительно, от 80°C до 120°C.

Углеводородные смолы могут также называть термопластическими смолами, с точки зрения того, что они размягчаются при нагревании и, следовательно, могут быть подвергнуты формованию. Их могут также различать по температуре размягчения или по температуре, при которой продукт, например, в форме порошка, становится клейким. Эту температуру размягчения обычно используют вместо температуры плавления, которую достаточно сложно точно определить в случае смол.

Предпочтительные углеводородные смолы характеризуются температурой размягчения выше 50°C, предпочтительно, от 50 до 150°C, более предпочтительно, от 80 до 120°C.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, углеводородная смола имеет, по меньшей мере, одну или более, предпочтительно, все из следующих характеристик:

- T_g от 50 до 150°C
- температура размягчения от 50 до 150°C
- среднечисленная молекулярная масса (M_n) от 400 до 2000 г/моль
- коэффициент полидисперсности меньше 3.

T_g определяют в соответствии со стандартом ASTM D3418 (1999). Температуру размягчения определяют в соответствии со стандартом ISO 4625 (методом "кольца и шара"). Макроструктуру (M_w , M_n и коэффициент полидисперсности) определяют методом пространственно-эксклюзионной хроматографии (SEC): растворитель

тетрагидрофуран при 35°C, при концентрации 1 г/л; расход 1 мл/мин; раствор перед введением фильтруют на фильтре с размером пор 0,45 микрометров; калибровка методом Мура с использованием полистирола; набор трех соединенных последовательно колонок WATERS ("STYRAGEL" HR4E, HR1 и HR0,5); детектирование на дифференциальном рефрактометре (WATERS 2410) с использованием программного обеспечения (WATERS EMPOWER).

Примеры подходящих углеводородных смол включают циклопентадиеновые (сокращенно CPD) или дициклопентадиеновые (сокращенно DCPD) гомополимерные или сополимерные смолы, терпеновые гомополимерные или сополимерные смолы, гомополимерные или сополимерные смолы фракции C5 и смеси этих смол.

Подходящие производимые промышленностью углеводородные смолы включают, например, частично гидрированные циклоалифатические нефтяные углеводородные смолы, выпускаемые фирмой Eastman Chemical Co. (Kingsport, Tenn.) под торговым названием EASTOTAC, в том числе, например, EASTOTAC H-100, H-115, H-130 и H-142 нескольких сортов E, R, L и W, которые имеют различную степень гидрирования, от наименее гидрированной смолы (E) до наиболее гидрированной смолы (W), выпускаемые фирмой Exxon Chemical Co. (Houston, Tex.) под торговым названием ESCOREZ, в том числе, например, ESCOREZ 1310, ESCOREZ 5300 и ESCOREZ 5400, и выпускаемые фирмой Hercules (Wilmington, Del.) под торговым названием HERCOLITE 2100; частично гидрированные модифицированные нефтяные углеводородные смолы, выпускаемые фирмой Exxon Chemical Co. под торговым названием ESCOREZ 5600; алифатические-ароматические нефтяные углеводородные смолы, выпускаемые фирмой Goodyear Chemical Co. (Akron, Ohio) под торговым названием WINGTACK EXTRA; стиролсодержащие терпеновые смолы, получаемые из d-лимонена фирмой Arizona Chemical Co. (Panama City, Fla.) под торговым названием ZONATAC 105 LITE; ароматические гидрированные углеводородные смолы, выпускаемые фирмой Hercules под торговым названием REGALREZ 1094; и альфаметилстирольные смолы, выпускаемые фирмой Hercules под торговыми названиями KRISTALEX 3070, 3085 и 3100, которые имеют температуры размягчения 70°C, 85°C и 100°C, соответственно.

Термин "некристаллический термопласт" включает аморфные полипропилен, сополимер этилена и пропилена и сополимеры бутена и пропилена.

В одном варианте осуществления, герметики, в частности, герметики для окон, согласно изобретению включают

- от 0,1 до 60 масс.%, предпочтительно, от 0,5 до 40 масс.%, более предпочтительно, от 5 до 30 масс.%, и более предпочтительно, от 15 до 30 масс.%, по меньшей мере, одного сополимера согласно изобретению,

- от 0,1 до 40 масс.%, предпочтительно, от 10 до 30 масс.%, более предпочтительно, от 10 до 25 масс.%, по меньшей мере, одного наполнителя

- от 0,1 до 30 масс.%, предпочтительно, от 10 до 30 масс.%, более предпочтительно, от 15 до 25 масс.%, по меньшей мере, одного дополнительного каучука

- от 0,01 до 2 масс.%, предпочтительно, от 0,1 до 1 масс.%, более предпочтительно, от 0,1 до 0,8 масс.%, по меньшей мере, одного антиоксиданта

- ноль или от 0,01 до 30 масс.%, предпочтительно, от 10 до 30 масс.%, более предпочтительно, от 15 до 25 масс.%, по меньшей мере, одного некристаллического термопласта

при этом герметик, в частности, герметик для окон, характеризуется отношением сополимера к солям карбоновой кислоты с ионами одновалентных и многовалентных металлов, по меньшей мере, 250:1, предпочтительно, по меньшей мере, 500:1, более

предпочтительно, по меньшей мере, 1000:1 и еще более предпочтительно, по меньшей мере, 2000:1 и

при этом упомянутые выше компоненты выбирают так, чтобы они в сумме составляли от 80 до 100% от суммарной массы герметика или герметика для окон, предпочтительно, от 80 до 100 масс.% и более предпочтительно, от 95 до 100 масс.%.

Недостающая до 100% часть может включать другие добавки, в том числе термостабилизаторы, светостабилизаторы (например, светостабилизаторы и поглотители УФ-излучения), оптические отбеливатели, антистатики, смазки, антиоксиданты, катализаторы, модификаторы реологии, биоциды, ингибиторы коррозии, обезвоживающие вещества, органические растворители, окрашивающие вещества (например, пигменты и красители), вещества, препятствующие слипанию, зародышеобразователи, замедлители горения и их комбинации. Тип и количество других добавок выбирают так, чтобы минимизировать присутствие влаги, которая может преждевременно инициировать вулканизацию герметика.

Так как герметики, в частности, герметики для окон согласно изобретению характеризуются уникальной характеристикой затуманивания наряду с очень хорошими изолирующими свойствами, то герметизированные изделия, в частности, окна, включающие упомянутые выше герметики или герметики для окон, также входят в объем изобретения.

Дополнительные полимерные продукты могут дополнительно содержать вулканизирующую систему, которая дает возможность им отверждаться.

Выбор вулканизирующей системы, подходящей для использования, конкретно не ограничивается и определяется специалистом в этой области. В конкретных вариантах осуществления, вулканизирующая система может быть на основе серы, на основе пероксида, на основе смолы или на основе ультрафиолетового (УФ) излучения. Вулканизирующая система на основе серы может включать: (i) по меньшей мере, один оксид металла, который является необязательным, (ii) элементарную серу и (iii) по меньшей мере, один ускоритель на основе серы. Использование оксидов металлов в качестве компонента вулканизирующей системы на основе серы является хорошо известным и предпочтительным.

Подходящим оксидом металла является оксид цинка, который может быть использован в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 10 м.ч. В другом варианте осуществления, оксид цинка может быть использован в количестве от приблизительно 2 до приблизительно 5 м.ч.

Элементарную серу обычно используют в количествах от приблизительно 0,2 до приблизительно 2 м.ч.

Подходящие ускорители на основе серы могут быть использованы в количествах от приблизительно 0,5 до приблизительно 3 м.ч.

Неограничивающие примеры подходящих ускорителей на основе серы включают тиурамсульфиды (например, тетраметилтиурам-дисульфид (TMTD)), тиокарбаматы (например, диметилдитиокарбамат цинка (ZDMC), дибутилдитиокарбамат цинка (ZDBC), дибензилдитиокарбамат цинка (ZBEC) и тиазильные и бензотиазильные соединения (например, 4-морфолинил-2-бензотиазилдисульфид (Morfax), меркаптобензотиазол (MBT) и меркаптобензотиазилдисульфид (MBTS)). Особо следует отметить меркаптобензотиазилдисульфид в качестве ускорителя на основе серы.

В зависимости от специфической природы, в частности, от степени ненасыщенности, сополимеров согласно изобретению, могут также применяться вулканизирующие системы на основе пероксидов. Вулканизирующая система на основе пероксида может включать

пероксидный вулканизующий агент, например, пероксид дикумила, дитретбутилпероксид, бензоилпероксид, 2,2'-бис(третбутилперокси диизопропилбензол (Vulcup® 40KE), бензоилпероксид, 2,5-диметил-2,5-ди(третбутилперокси)-гексин-3,2,5-диметил-2,5-ди(бензоил-перокси)гексан, (2,5-бис(третбутилперокси)-2,5-диметилгексан и другие подобные пероксиды. Один такой пероксидный вулканизующий агент включает пероксид дикумила, и он выпускается промышленностью под торговым названием DiCup 40C. Пероксидные вулканизующие агенты могут быть использованы в количестве приблизительно 0,2-7 м.ч., или приблизительно 1-6 м.ч., или приблизительно 4 м.ч. Могут быть также использованы соагенты пероксидной вулканизации. Подходящие соагенты пероксидной вулканизации включают, например, триаллилизоцианурат (ТАИС), выпускаемый фирмой DuPont под названием DIAK 7, N,N'-м-фенилендималеимид (фирмы DuPont или Dow под названием HVA-2), триаллилцианурат (ТАС) или жидкий полибутадиен марки Ricon D 153 (поставляемый фирмой Ricon Resins). Соагенты пероксидной вулканизации могут быть использованы в количествах, эквивалентных 15 количествам пероксидного вулканизующего агента, или в меньших количествах. Структуру вулканизованных пероксидом изделий улучшают с помощью бутиловых полимеров, имеющих повышенные уровни ненасыщенности, например, с содержанием мультиолефина, по меньшей мере, 0,5 моль.%.

Полимерные продукты могут также быть вулканизованы с помощью вулканизующей системы на основе смолы и, при необходимости, ускорителя для активации вулканизации 20 смолой. Подходящие смолы включают, но этим не ограничивая, фенольные смолы, алкилфенольные смолы, алкилированные фенолы, галогенированные алкилфенольные смолы и их смеси.

В случае вулканизации бутилкаучука, иногда используют галогеновый активатор для образования поперечных связей. Такие активаторы включают хлорид олова или галогенсодержащие полимеры, такие как полихлоропрен. Вулканизующая система на основе смолы обычно дополнительно включает оксид металла, такой как оксид цинка.

Галогенированные смолы, в которых некоторые из гидроксильных групп в метилольных группах замещены, например, на бром, являются более реакционноспособными. В случае таких смол, применение дополнительного галогенового активатора не требуется.

Примером галогенированных фенолальдегидных смол являются смолы, производимые фирмой Schenectady Chemicals, Inc. под торговыми названиями SP 1055 и SP 1056. Смола SP 1055 имеет содержание метилольных групп от приблизительно 9 до приблизительно 12,5%, и содержание брома приблизительно 4%, в то время как смола SP 1056 имеет содержание метилольных групп от приблизительно 7,5 до 11%, и содержание брома приблизительно 6%. Промышленностью выпускаются негалогенированные смолы, такие как SP-1044, с содержанием метилольных групп от приблизительно 7 до приблизительно 9,5%, и SP-1045, с содержанием метилольных групп от приблизительно 8 до приблизительно 11%.

Для специалистов в этой области является хорошо известным выбор компонентов вулканизующей системы на основе смолы и их количеств, и этот выбор зависит от требуемого конечного применения соединения каучука. Вулканизующие агенты на основе смолы, применяемые при вулканизации эластомеров, содержащих ненасыщенность, и, в частности, для бутилкаучука, описаны подробно в монографии "Rubber Technology" Third Edition, Maurice Morton, ed., 1987, pages 13-14, 23, а также в патентной литературе, смотрите, например, патенты США № 3287440 и № 4059651.

Так как упомянутые выше вулканизующие системы на основе серы, вулканизующие

системы на основе смол и вулканизирующие системы на основе пероксидов особенно подходят для применения в комбинации с сополимерами согласно изобретению, изобретение также охватывает применение таких вулканизирующих систем на основе серы, вулканизирующих систем на основе смол и вулканизирующих систем на основе пероксидов и их упомянутых выше специфических компонентов, по отдельности и вместе, для вулканизации компаундов, включающих сополимеры согласно изобретению.

В тех случаях, когда описанные выше полимерные продукты, независимо от того, являются ли они невулканизованными или вулканизованными, содержат соли ионов многовалентных металлов, в частности, стеараты и пальмитаты ионов многовалентных металлов, в связи с тем, что они содержатся в сополимерах согласно изобретению, то в этом качестве полимерные продукты обладают новизной и, следовательно, также входят в объем изобретения.

Изобретение, кроме того, охватывает применение сополимеров согласно изобретению для получения описанных выше полимерных продуктов и способ получения описанных выше полимерных продуктов путем смешения или компаундирования упомянутых выше ингредиентов.

Такие ингредиенты могут быть вместе компаундированы с помощью традиционных методов компаундирования. Подходящие методы компаундирования включают, например, смешение ингредиентов вместе, используя, например, закрытый смеситель (например, смеситель Бенбери), малогабаритный смеситель (например, смеситель Naake или Брабендера) или двухвалковую дробилку-смеситель. Экструдер также обеспечивает хорошее смешение и позволяет сократить время смешения. Возможно проведение смешения в две или более стадий, и смешение может быть осуществлено на различном оборудовании, например, одну стадию в закрытом смесителе, и одну стадию в экструдере. По поводу дополнительной информации о методах компаундирования, смотрите энциклопедию Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, p. 66 et seq. (Compounding). Для специалистов в этой области является известным, что для компаундирования могут применяться и другие методы.

Неожиданно было обнаружено, что сополимеры согласно изобретению, в силу того, что они содержат низкую концентрацию стеарата, могут быть более эффективно вулканизованы, в частности, при использовании вулканизации с помощью смолы, что будет проиллюстрировано в разделе, посвященном проведению эксперимента.

Области применения

Полимерные продукты согласно изобретению могут иметь самые разнообразные области применения. Низкая степень проницаемости для газов, места ненасыщенности, которые могут служить в качестве места сшивания, вулканизации и модификации после полимеризации, так же как и низкая степень неблагоприятного воздействия на них добавок, объясняет самое широкое применение этих каучуков.

Поэтому, изобретение также охватывает применение полимерных продуктов согласно изобретению для гермослоев, надувных камер, труб, надувных подушек, пневматических рессор, пневмобаллонов сильфонного типа, оболочек для аккумуляторов, шлангов, транспортных лент и средств укупорки фармацевтических препаратов. Изобретение, кроме того, охватывает упомянутые выше продукты, включающие полимерные продукты согласно изобретению, как вулканизованные, так и невулканизованные.

Полимерные продукты дополнительно характеризуются высокими демпфирующими свойствами и имеют уникально широкие диапазоны демпфирования и амортизации как по температуре, так и по частоте.

Поэтому, изобретение также охватывает применение полимерных продуктов согласно

изобретению в автомобильных подвесных бамперах, держателях для выхлопной трубы автомобиля, деталях крепления кузова и обувных подошвах.

Полимерные продукты настоящего изобретения также применяют в боковинах шин и компаундах для протекторов покрышек шин. В боковинах шин, характеристики полимера обеспечивают высокую озоностойкость, устойчивость к разрастанию трещин и порезов и хороший внешний вид.

Полимерным продуктам может быть придана форма требуемого изделия перед вулканизацией. Изделия, содержащие вулканизированные полимерные продукты, включают, например, ремни, шланги, обувные подошвы, уплотняющие прокладки, уплотнительные кольца, провода/кабели, мембраны, валики, надувные камеры (например вулканизированные надувные камеры), внутренние оболочки шин, протекторы шин, амортизаторы, арматуру для оборудования, баллоны, мячи, мячи для гольфа, защитную спецодежду, трубки для медицинского применения, внутреннюю обшивку резервуаров для хранения, электрическую изоляцию, подшипники, пробки для фармацевтики, адгезивы, емкость, такую как бутылка, транспортная тара, резервуар для хранения и другие подобные емкости, укупорку или крышку для емкости; уплотнитель или герметик, такой как уплотняющая прокладка или шовный уплотнитель; устройство загрузки-разгрузки, такое как шнек или транспортерная лента; приводные ремни, градирию; металлообрабатывающее оборудование или любое оборудование, находящееся в контакте со смазочно-охлаждающими жидкостями; компонент двигателя, такой как трубопроводы для подачи горючего, топливные фильтры, топливные баки, уплотняющие прокладки, уплотнители и другие подобные компоненты; мембрану для фильтрации жидкости и герметизации емкости.

Дополнительные примеры возможного использования полимерных продуктов в изделиях или покрытиях включают, но этим не ограничивая, следующее: бытовая техника, изделия для детей, сантехнические изделия, средства безопасности для ваннных комнат, напольные покрытия, хранение продуктов питания, изделия для сада, кухонное оборудование, изделия для кухни, канцелярские принадлежности, зоотовары, герметики и жидкие цементы, гидромассажные ванны, оборудование для фильтрации и хранения воды, панели и оборудование для приготовления пищи, корзины для товаров в магазине самообслуживания, нанесение покрытий, емкости для хранения, обувь, защитная одежда, спортивные принадлежности, корзинки для товаров, стоматологическое оборудование, круглые дверные ручки, обивка, телефоны, игрушки, катетеры для введения жидкостей в больницах, покрытия для поверхности сосудов и труб, покрытия, технология производства пищевых продуктов, биомедицинские устройства, фильтры, добавки, компьютеры, корпуса судов, стенки душевых кабин, система труб для минимизации проблем биообрастания, сердечные ритмоводители, импланты, раневые повязки, текстильные изделия медицинского назначения, генераторы льда, водоохладители, устройства для разлива фруктовых соков, установки для получения безалкогольных напитков, трубопроводы, емкости для хранения, дозирующие системы, клапаны, гарнитура, крепления, корпуса фильтров, футеровки и защитные покрытия.

В конкретном предпочтительном варианте осуществления 1, изобретение относится к способу получения водной суспензии, включающей множество частиц сополимера, суспендированных в ней, где способ включает, по меньшей мере, стадии:

а) приготовления реакционной среды, включающей органический разбавитель и, по меньшей мере, два мономера при этом, по меньшей мере, один мономер представляет собой изоолефин, предпочтительно, изобутен, и, по меньшей мере, один мономер представляет собой мультиолефин, предпочтительно, изопрен

б) полимеризации мономеров в реакционной среде в присутствии иницирующей системы с образованием среды, включающей сополимер, органический разбавитель и, необязательно, остаточные мономеры

5 с) контактирования среды, полученной на стадии б), с водной средой, включающей, по меньшей мере, одно соединение, имеющее НКТР, с порогом осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно, от 5 до 100°C, более предпочтительно, от 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, от 20 до 70°C, и удаления, по меньшей мере, частично, органического разбавителя и удаления, в случае присутствия в среде, по меньшей мере, частично, остаточных мономеров с получением водной суспензии, включающей частицы

10 сополимера

при этом термин "соединение, имеющее НКТР", в этом конкретном варианте осуществления 1, охватывает все соединения, у которых порог осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно, от 5 до 100°C, более предпочтительно, от 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, от 20 до 80°C может быть определен, по меньшей мере, одним из

15 следующих методов:

- DIN EN 1890 от сентября 2006, method A
- DIN EN 1890 от сентября 2006, method E
- DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, где количество испытуемого соединения уменьшают от 1 г на 100 мл дистиллированной воды до 0,05 г на 100 мл

20 дистиллированной воды.

В конкретном варианте осуществления 2, согласно конкретному варианту осуществления 1, водная среда включает от 1 до 20000 ppm, предпочтительно, от 3 до 10000 ppm, более предпочтительно, 5 до 5000 ppm, и еще более предпочтительно, от 10 до 5000 ppm, соединения (соединений), имеющего НКТР, относительно количества

25 сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии б).

В конкретном варианте осуществления 3, согласно конкретному варианту осуществления 1 или 2, водная среда содержит от 0 до 5000 ppm, предпочтительно, от 0 до 2000 ppm, более предпочтительно, от 10 до 1000 ppm, еще более предпочтительно, от 50 до 800 ppm, и даже еще более предпочтительно, от 100 до 600 ppm, солей ионов

30 многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии б).

В конкретном варианте осуществления 4, согласно конкретному варианту осуществления 1 или 2, водная среда включает 550 ppm или менее, предпочтительно, 400 ppm или менее, более предпочтительно, 300 ppm или менее, еще более

35 предпочтительно, 250 ppm или менее, и даже еще более предпочтительно, 150 ppm или менее, и даже в еще одном более предпочтительном варианте осуществления, 100 ppm или менее, солей карбоновых кислот с ионами многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии б).

40 В конкретном варианте осуществления 5, согласно конкретному варианту осуществления 3 или 4, соли ионов многовалентных металлов представляют собой стеарат кальция и/или стеарат цинка, и/или пальмитат кальция и/или пальмитат цинка.

В конкретном варианте осуществления 6, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 1-5, полимеризацию на стадии б) проводят или методом суспензионной

45 полимеризации, или методом полимеризации в растворе.

В конкретном варианте осуществления 7, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 1-6, стадию б) или стадию с) проводят независимо периодически или непрерывно, предпочтительно, непрерывно, и в предпочтительном варианте, обе стадии

b) и c) проводят непрерывно.

В конкретном варианте осуществления 8, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 1-7, температура на стадии c) составляет от 10 до 100°C, предпочтительно, от 50 до 100°C, более предпочтительно, от 60 до 95°C и еще более предпочтительно, от 75 до 95°C.

В конкретном варианте осуществления 9, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 1-8, по меньшей мере, одно соединение, имеющее НКТР, выбирают из группы, состоящей из следующих соединений:

поли(N-изопропилакриламид), поли(N-изопропилакриламид-co-N,N-диметилакриламид, поли(N-изопропилакриламид)-alt-2-гидроксиэтилметакрилат, поли(N-винилкапролактан), поли(N,N-диэтилакриламид), поли[2-(диметиламино)этилметакрилат], поли(2-аксазолин)гликополимеры, поли(3-этил-N-винил-2-пирролидон), гидроксibuтилхитозан, полиоксиэтилен (20) сорбитан моностеарат, полиоксиэтилен (20) сорбитан монолаурат, полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксизтилметилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, поли(этиленгликоль)метакрилаты с числом этиленгликолевых звеньев от 2 до 6, полиэтиленгликоль-co-полипропиленгликоли, предпочтительно, с числом этиленгликолевых звеньев от 2 до 6 и числом пропиленгликолевых звеньев от 2 до 6, соединения формулы (I)



где y =от 3 до 10, и X и z =от 1 до 8, где $y+x+z$ составляет от 5 до 18,

полиэтиленгликоль-co-полипропиленгликоль, предпочтительно, с числом этиленгликолевых звеньев от 2 до 8 и с числом пропиленгликолевых звеньев от 2 до 8, этоксилированные изо- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ -спирты, предпочтительно, со степенью этоксилирования от 4 до 8, полиэтиленгликоль с числом этиленгликолевых звеньев от 4 до 50, предпочтительно, от 4 до 20, полипропиленгликоль с числом пропиленгликолевых звеньев от 4 до 30, предпочтительно, от 4 до 15, монометиловый эфир, диметиловый эфир, моноэтиловый эфир и диэтиловый эфир полиэтиленгликоля с числом этиленгликолевых звеньев от 4 до 50, предпочтительно, от 4 до 20, монометиловый эфир, диметиловый эфир, моноэтиловый эфир и диэтиловый эфир полипропиленгликоля с числом пропиленгликолевых звеньев от 4 до 50, предпочтительно, от 4 до 20, при этом метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксизтилметилцеллюлоза и гидроксипропилметилцеллюлоза являются предпочтительными.

В конкретном варианте осуществления 10, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 1-9, способ включает дополнительную стадию d), где частицы сополимера, содержащиеся в водной суспензии, полученной на стадии c), отделяют с получением выделенных частиц сополимера.

В конкретном варианте осуществления 11, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 1-9, способ включает дополнительную стадию d), где частицы сополимера, содержащиеся в водной суспензии, полученной на стадии c), отделяют с получением выделенных частиц сополимера, и дополнительную стадию e), где (выделенные) частицы сополимера сушат, предпочтительно, до остаточного содержания летучих компонентов 7000 или менее, предпочтительно, 5000 или менее, еще более предпочтительно, 4000 или менее, и в еще одном варианте осуществления, 2000 ppm или менее, предпочтительно, 1000 ppm или менее.

В конкретном варианте осуществления 12, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 1-11, способ включает в качестве дополнительной стадии придание частицам сополимера формы с получением частиц сополимера с определенной формой

или профилированных изделий, таких как кипы.

В конкретном варианте осуществления 13, изобретение охватывает водную суспензию, полученную способом согласно конкретным вариантам осуществления 1-12.

В конкретном варианте осуществления 14, изобретение охватывает применение соединений, имеющих НКТР, с порогом осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно, от 5 до 100°C, более предпочтительно, от 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, от 20 до 70°C, определенных в конкретном варианте осуществления 1 в качестве антиагломеранта, в частности, для частиц сополимера.

В конкретном варианте осуществления 15, изобретение охватывает частицы сополимера, включающие, по меньшей мере, одно соединение, имеющее НКТР, с порогом осаждения от 0 до 100°C, предпочтительно, от 5 до 100°C, более предпочтительно, от 15 до 80°C, и еще более предпочтительно, от 20 до 70°C, определенное согласно конкретному варианту осуществления 1.

В конкретном варианте осуществления 16, частицы сополимера, согласно конкретному варианту осуществления 15, включают от 1 ppm до 18000 ppm, предпочтительно, от 1 ppm до 10000 ppm, более предпочтительно, от 1 до 5000 ppm, еще более предпочтительно, от 1 ppm до 2000 ppm, и даже в еще более предпочтительном варианте осуществления, от 5 до 1000 ppm или от 5 до 500 ppm соединения (соединений), имеющего НКТР.

В конкретном варианте осуществления 17, частицы сополимера, согласно конкретному варианту осуществления 15 или 16, включают от 0 до 5000 ppm, предпочтительно, от 0 до 2000 ppm, более предпочтительно, от 10 до 1000 ppm, еще более предпочтительно, от 50 до 800 ppm, и даже еще более предпочтительно, от 100 до 600 ppm, солей ионов многовалентных металлов, в расчете на содержащийся в них металл и относительно количества сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b), или, в другом варианте осуществления, от 0 до 4000 ppm, предпочтительно, от 0 до 2000 ppm, более предпочтительно, от 0 до 1000 ppm, и более предпочтительно, от 0 до 500 ppm, солей ионов многовалентных металлов, предпочтительно, стеаратов и пальмитатов ионов многовалентных металлов.

В конкретном варианте осуществления 18, частицы сополимера, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 15-17, представляют собой частицы, в которых сополимер имеет средневесовую молекулярную массу от 100 до 1000 кг/моль, предпочтительно, в диапазоне от 250 до 800 кг/моль, более предпочтительно, в диапазоне от 300 до 650 кг/моль, еще более предпочтительно, в диапазоне от 350 до 600 кг/моль, еще более предпочтительно, в диапазоне от 375 до 550 кг/моль, и наиболее предпочтительно, в диапазоне от 400 до 500 кг/моль.

В конкретном варианте осуществления 19, частицы сополимера, согласно одному из конкретных вариантов осуществления 15-18, представляют собой частицы, в которых сополимер имеет вязкость по Муни, по меньшей мере, 10 (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646), предпочтительно, от 20 до 80, и еще более предпочтительно, от 25 до 60 (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646).

В конкретном варианте осуществления 20, изобретение охватывает профилированное изделие, в частности, гранулу или кипу, полученное путем профилирования частиц сополимера, согласно конкретным вариантам осуществления 15-19.

В конкретном варианте осуществления 21, изобретение охватывает смеси или компаунды, полученные смешением или компаундированием частиц сополимера, согласно конкретным вариантам осуществления 15-19, или профилированных изделий конкретного варианта осуществления 20.

В конкретном варианте осуществления 22, изобретение охватывает применение частиц сополимера, согласно конкретным вариантам осуществления 15-19, или профилированных изделий конкретного варианта осуществления 20, или смесей и компаундов конкретного варианта осуществления 21 для гермослоев, надувных камер, труб, надувных подушек, пневматических рессор, пневмобаллонов сильфонного типа, оболочек для аккумуляторов, шлангов, транспортерных лент и средств укупорки фармацевтических препаратов, автомобильных подвесных бамперов, держателей для выхлопной трубы автомобиля, деталей крепления кузова, обувных подошв, боковин шины и компаундов для протекторов покрышек шин, ремней, шлангов, обувных подошв, уплотняющих прокладок, уплотнительных колец, проводов/кабелей, мембран, валиков, надувных камер (например, вулканизованных надувных камер), внутренних оболочек шин, протекторов шин, амортизаторов, арматуры для оборудования, баллонов, мячей, мячей для гольфа, защитной спецодежды, трубок для медицинского применения, внутренней обшивки резервуаров для хранения, электрической изоляции, подшипников, пробок для фармацевтики, адгезивов, емкости, такой как бутылка, транспортная тара, бак для хранения, укупорка или крышка для емкости; уплотнителя или герметика, такого как уплотняющая прокладка или шовный уплотнитель; устройства загрузки-разгрузки, такого как шнек или транспортерная лента; градирни; металлообрабатывающего оборудования или любого оборудования, находящегося в контакте со смазочно-охлаждающими жидкостями; компонента двигателя, такого как трубопроводы для подачи горючего, топливные фильтры, топливные баки, уплотняющие прокладки, уплотнители и другие подобные компоненты; мембраны для фильтрации жидкости и герметизации емкости. Дополнительные примеры возможности применения бутиловых ионсодержащих полимеров в изделиях или покрытиях включают, но этим не ограничивая, следующее: бытовая техника, изделия для детей, сантехнические изделия, средства безопасности для ванных комнат, напольные покрытия, хранение продуктов питания, изделия для сада, кухонное оборудование, изделия для кухни, канцелярские принадлежности, зоотовары, герметики и жидкие цементы, гидромассажные ванны, оборудование для фильтрации и хранения воды, панели и оборудование для приготовления пищи, корзины для товаров в магазине самообслуживания, нанесение покрытий, емкости для хранения, обувь, защитная одежда, спортивные принадлежности, корзинки для товаров, стоматологическое оборудование, круглые дверные ручки, обивка, телефоны, игрушки, катетеры для введения жидкостей в больницах, покрытия для поверхности сосудов и труб, покрытия, технология производства пищевых продуктов, биомедицинские устройства, фильтры, добавки, компьютеры, корпуса судов, стенки душевых кабин, монтаж трубопроводов, сердечные ритмоводители, импланты, раневые повязки, текстильные изделия медицинского назначения, генераторы льда, водоохладители, устройства для разлива фруктовых соков, установки для получения безалкогольных напитков, трубопроводы, емкости для хранения, дозирующие системы, клапаны, гарнитура, крепления, корпуса фильтров, футеровки и защитные покрытия.

Изобретение также охватывает конкретные варианты осуществления, которые являются комбинациями 22 конкретных вариантов осуществления, перечисленных выше, с общими вариантами осуществления, включающими любой уровень предпочтительных вариантов осуществления, диапазонов параметров, описанных выше.

Далее приводится дополнительное объяснение изобретения с помощью примеров, которые не являются ограничениями для изобретения.

Экспериментальный раздел:**Примеры 1-4a****Образование частиц сополимера**

Для демонстрации способности метилцеллюлозы образовывать суспензию, были проведены следующие эксперименты. Изопрен (0,41 г) и изобутилен (13,50 г) смешивали с метилхлоридом (200 г при -95°C в инертной атмосфере. Затем для иницирования полимеризации к реакционной смеси добавляли при перемешивании раствор трихлорида алюминия (3г/л) в качестве кислоты Льюиса в метилхлориде (3 мл при -95°C). В качестве инициатора служили остаточные следы воды, приблизительно 25 ppm, в органическом разбавителе. В результате проведения этой реакции получали 10 г бутилкаучука с содержанием изопрена 2 моль.% в форме тонкодисперсных частиц в метилхлориде, которые не содержали никаких типов антиагломерантов.

Полученную смесь затем выливали в сосуд емкостью 2 л, содержащий 1 л воды в качестве водной среды, и выдерживали при 85°C, осуществляя перемешивание с помощью лопастной мешалки при 1000 об/мин. Горячая вода вызывала быстрое испарения разбавителя и остаточных мономеров, оставляя в водной среде только сополимер. Эксперимент по полимеризации/удалению летучих компонентов повторяли при различных содержаниях антиагломеранта в воде перед добавлением реакционной смеси для получения различных водных сред. Главная цель эксперимента заключалась в определении, получался ли сополимер в водной среде в форме водной суспензии (как того требует изобретение), или в форме единичной массы (таблица 1).

Таблица 1: Результаты экспериментов по образованию сополимера

№	Добавка	Концентрация (от массы сополимера)	Форма сополимера
1 (слепое испытание)	Отсутствует	-	Единичная масса
2 (для сравнения)	Стеарат кальция	0,50 масс. % (50 мг, 330 ppm металла)	Единичная масса
3 (существующий уровень техники)	Стеарат кальция	1,00 масс. % (100 мг, 660 ppm металла)	Водная суспензия четко различимых частиц
4a (настоящее изобретение)	Метилцеллюлоза	0,10 масс. % (10 мг, 0 ppm металла)	Водная суспензия четко различимых частиц
4b (настоящее изобретение)	Метилцеллюлоза	0,15 масс. % (15 мг, 0 ppm металла)	Водная суспензия четко различимых частиц
4c (настоящее изобретение)	Метилцеллюлоза	0,05 масс. % (5 мг, 0 ppm металла)	Водная суспензия четко различимых частиц

Используемая метилцеллюлоза представляла собой метилцеллюлозу типа М 0512 фирмы Sigma Aldrich, имеющую вязкость 4000 сантипуаз при содержании в воде 2 масс.% и 20°C и молекулярную массу 88000, степень замещения от 1,5 до 1,9 и метоксизамещение от 27,5 до 31,5 масс.%.

Эти эксперименты демонстрируют, что метилцеллюлоза является более эффективным средством для образования водной суспензии, включающей частицы сополимера, при этом она эффективна при концентрациях, значительно более низких, чем требуемые концентрации стеарата кальция. После прекращения добавления, оба эксперимента, в которых происходило образование частиц сополимера, характеризовались практически полным отсутствием у частиц склонности к агрегации, исключая агрегацию частиц в единичную массу в течение более, чем 1 часа.

Примеры 4d и 4e**Непрерывный процесс получения частиц сополимера**

Для приготовления исходного сырья для полимеризации, изобутилен и изопрен

смешивали с метилхлоридом так, чтобы суммарная концентрация мономеров составляла приблизительно 10-40 масс.%. Поток этого исходного сырья охлаждали до приблизительно -100°C и непрерывно вводили в реактор с мешалкой, в котором также поддерживалась температура -100°C. В реакторе, исходное сырье смешивали с непрерывно подаваемым потоком иницирующей системы, раствором 0,05-0,5 масс.% трихлорида алюминия в метилхлориде в качестве разбавителя, которую обычно активируют следовыми количествами находящейся в разбавителе воды. Соотношение между вводимыми потоками исходного сырья и иницирующей системы корректировали с целью получения сополимера изобутилена и изопрена с вязкостью по Муни приблизительно 34 и содержанием ненасыщенности приблизительно 1 моль.%. Обычно, массовое отношение мономеров в исходном сырье к трихлориду алюминия поддерживали от 500 до 10000, предпочтительно, 500 до 5000. В реакторе с мешалкой получали сополимер в форме тонко измельченной суспензии в метилхлориде.

В реакторе создавали требуемые для реакции условия и проводили процесс так, чтобы непрерывная подача сырья превышала объем реактора. При превышении этого объема, хорошо перемешанная реакционная суспензия, содержащая метилхлорид, непрореагировавшие мономеры и сополимер, перетекала в другой реактор с мешалкой, содержащий воду, нагретую до температуры от 65 до 100°C, в количестве 12:1 по массе относительно сополимера. В результате чего, практически весь разбавитель метилхлорид удалялся из суспензии.

Водная среда дополнительно содержала от 100 до 500 ppm Irganox® 1010 относительно сополимера.

Добавление подходящего антиагломеранта способствовало образованию водной суспензии частиц сополимера изобутилена и изопрена, при этом концентрация частиц сополимера в водной суспензии повышалась по мере протекания полимеризации. Водную суспензию затем обезвоживали и сушили традиционным способом с получением сополимера, используемого для испытания и анализа.

Было продемонстрировано, что с помощью этого непрерывного процесса можно непрерывно получать частицы сополимера изопрена и изобутилена, используя от 0,5 до 1,2 масс.% стеарата кальция (относительно сополимера) способом, который соответствует существующему уровню техники (пример 4d). Кроме того, было продемонстрировано, что могут быть также получены сопоставимые частицы сополимера (и образующаяся водная суспензия) путем удаления стеарата кальция и замены его на метилцеллюлозу при любом ее содержании в диапазоне 50-500 ppm относительно сополимера (пример 4е). В этом эксперименте не проводили испытаний при более высоких или более низких содержаниях метилцеллюлозы, однако адгезионная характеристика сополимерной крошки, которая образовывалась при содержании 50 ppm, указывало на то, что могут быть также успешно использованы и более низкие содержания метилцеллюлозы.

Используемая метилцеллюлоза имела вязкость раствора, при ее содержании в нем 2 масс.%, 4700 сантипуаз, молекулярную массу ~90000, метоксизамещение 30,3 масс.% и, соответственно, степень замещения приблизительно 1,9.

Порог осаждения составлял 39,2°C, определяемый методом 5: DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, где количество испытуемого соединения снижают от 1 г на 100 мл дистиллированной воды до 0,2 г на 100 мл дистиллированной воды.

Используя описанные выше условия проведения эксперимента, после отделения частиц от водной суспензии и сушки, были получены два продукта. При добавлении в жидкую дисперсию нерастворимых в воде компонентов, таких как антиоксидант и

стеарат кальция, эти продукты содержат небольшие количества неионных поверхностно-активных веществ. В случае примера 4d, в котором использовали антиоксидант и стеарат кальция, конечное содержание неионного поверхностно-активного вещества в сополимере составляло <0,02 масс.%, в случае примера 4е, в котором использовали только антиоксидант и не использовали стеарат кальция, конечное содержание

неионного поверхностно-активного вещества в каучуке составляло <0,001 масс.%.

Данные анализа приведены ниже.

Обычно, если не указано иначе, то все анализы проводили с помощью описанных выше методов.

Молекулярную массу и полидисперсность определяли гельпроникающей хроматографией в тетрагидрофуране, и результаты выражали в кг моль⁻¹. Содержание стерически затрудненного фенольного антиоксиданта (Irganox™ 1010) определяли высокоэффективной жидкостной хроматографией, результаты представлены в масс.%. Суммарную ненасыщенность и микроструктуру определяли по соответствующим сигналам спектров ¹H ЯМР эластомеров, и данные представлены в моль.%.

Пример 4d:

Суммарная ненасыщенность: 0,9 моль.%

Mw: 436,000

Полидисперсность (Mw/Mn): 3,28

Вязкость по Муни (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646): 34

Содержание стеарата кальция: 0,73 масс.% (GC-FID, FTIR)

Irganox ® 1010: 0,035 масс.%

Летучие компоненты: 0,09 масс.%

Другие антиагломеранты, поверхностно-активные вещества, эмульгаторы: смотрите выше

Ионы: (ICP-AES)

Алюминий (из катализатора): 70 ppm

Магний: 32 ppm

Другие ионы многовалентных металлов (Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 4 ppm

Ионы одновалентных металлов (Na, K): 22 ppm

Пример 4е:

Суммарная ненасыщенность: 0,9 моль.%

Mw: 420,000

Полидисперсность (Mw/Mn): 3,26

Вязкость по Муни (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646): 34

Содержание стеарата кальция: ниже пределов обнаружения

Содержание метилцеллюлозы: 0,004 масс.%

Irganox ® 1010: 0,02 масс.%

Летучие компоненты: 0,23 масс.%

Другие антиагломеранты, поверхностно-активные вещества, эмульгаторы: смотрите выше

Ионы: (ICP-AES)

Алюминий (из катализатора): 70 ppm

Магний: 28 ppm

Другие ионы многовалентных металлов (Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 4 ppm

Ионы одновалентных металлов (Na, K): 21 ppm

Таким образом, частицы сополимера, полученные в примере 4е, содержали

I) 100 частей по массе сополимера (100 м.ч.)

II) 0,004 частей по массе по меньшей мере, одного соединения, имеющего НКТР, и
 III) менее чем 0,001 м.ч. соединений, не имеющих НКТР, выбранных из группы, состоящей из ионных или неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и антиагломерантов, и

IV) 0,02 м.ч. антиоксидантов

V) 0,23 м.ч. летучих компонентов, имеющих температуру кипения при стандартном давлении 200°C или менее

при этом эти компоненты составляли более чем 99,90 масс.% от суммарной массы частиц сополимера.

Примеры 4f и 4g

Непрерывное образование частиц сополимера II

Для приготовления исходного сырья для полимеризации, изобутилен и изопрен смешивали с метилхлоридом так, чтобы суммарная концентрация мономеров составляла приблизительно 10-40 масс.%. Поток этого исходного сырья охлаждали до

приблизительно -100°C и непрерывно вводили в реактор с мешалкой, в котором также поддерживалась температура -100°C. В реакторе, исходное сырье смешивали с непрерывно подаваемым потоком иницирующей системы, раствором 0,05-0,5 масс.% трихлорида алюминия в метилхлориде, которую обычно активируют водой при мольном отношении вода: трихлорид алюминия от 0,1:1 до 1:1. Соотношение между вводимыми потоками исходного сырья и иницирующей системы корректировали с целью получения сополимера изобутилена и изопрена с вязкостью по Муни приблизительно 51 и содержанием ненасыщенности приблизительно от 1,4 моль.% до 1,8 моль.%. Обычно, массовое отношение мономеров в исходном сырье к трихлориду алюминия поддерживали от 500 до 10000, предпочтительно, от 500 до 5000. В реакторе с мешалкой получали сополимер в форме тонко измельченной суспензии в метилхлориде.

В реакторе создавали требуемые для реакции условия и проводили процесс так, чтобы непрерывная подача сырья превышала объем реактора. При превышении этого объема, хорошо перемешанная реакционная суспензия, содержащая метилхлорид, непрореагировавшие мономеры и сополимер, перетекала в другой реактор с мешалкой, содержащий воду, нагретую до температуры от 65 до 100°C, в количестве 12:1 по массе относительно сополимера. В результате чего, практически весь разбавитель метилхлорид удалялся из суспензии.

После стадий удаления летучих компонентов, но перед обезвоживанием, к водной фазе добавляли Irganox® 1010 в количествах от 100 до 500 ppm относительно каучука.

Добавление подходящего антиагломеранта способствовало образованию водной суспензии частиц сополимера изобутилена и изопрена, при этом концентрация частиц сополимера в водной суспензии повышалась по мере протекания полимеризации. Водную суспензию затем обезвоживали и сушили традиционным способом с получением сополимера, используемого для испытания и анализа.

Было продемонстрировано, что с помощью этого непрерывного процесса можно непрерывно получать частицы сополимера изопрена и изобутилена, используя от 0,4 до 1,2 масс.% стеарата кальция (относительно сополимера) способом, который соответствует существующему уровню техники (пример 4f). Кроме того, было продемонстрировано, что могут быть также получены сопоставимые частицы сополимера (и образующаяся водная суспензия) путем удаления стеарата кальция и замены его на метилцеллюлозу при любом ее содержании в диапазоне 50-500 ppm относительно сополимера (пример 4g). В этом эксперименте не проводили испытания при более высоких или более низких содержаниях метилцеллюлозы, однако адгезионная

характеристика сополимерной крошки, которая образовывалась при содержании 50 ppm, указывало на то, что могут быть также успешно использованы и более низкие содержания метилцеллюлозы.

Используемая метилцеллюлоза имела вязкость раствора, при ее содержании в нем 2 масс.%, 3000-5600 сантипуаз, молекулярную массу ~90000, метоксизамещение 27,5-31,5 масс.% и, соответственно, степень замещения приблизительно 1,9. Порог осаждения составлял 39,2°C, определяемый методом 5: DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, где количество испытуемого соединения снижают от 1 г на 100 мл дистиллированной воды до 0,2 г на 100 мл дистиллированной воды.

Используя описанные выше условия проведения эксперимента, после отделения частиц от водной суспензии и сушки были получены два продукта. При добавлении в жидкую дисперсию нерастворимых в воде компонентов, таких как антиоксидант и стеарат кальция, эти продукты содержат небольшие количества неионных поверхностно-активных веществ. В случае примера 4f, в котором использовали антиоксидант и стеарат кальция, конечное содержание неионного поверхностно-активного вещества в сополимере составляло <0,02 масс.%; в случае примера 4g поверхностно-активные вещества не использовали.

Данные анализа приведены ниже:

Пример 4f:

Суммарная ненасыщенность: 1,8 моль.%

Mw: 616000

Полидисперсность (Mw/Mn): 3,54

Вязкость по Муни (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646): 51

Содержание стеарата кальция: 0,68 масс.% (GC-FID, FTIR)

Irganox ® 1010: 0,03 масс.%

Летучие компоненты: 0,15 масс.%

Другие антиагломеранты, поверхностно-активные вещества, эмульгаторы: смотрите выше

Ионы: (ICP-AES)

Алюминий (из катализатора): 52 ppm

Магний: 8 ppm

Другие ионы многовалентных металлов (Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 18 ppm

Ионы одновалентных металлов (Na, K): 30 ppm

Зола: 0,081 масс.% (ASTM D5667)

Пример 4g:

Суммарная ненасыщенность: 1,41 моль.%

Mw: 645000

Полидисперсность (Mw/Mn): 3,77

Вязкость по Муни (ML 1+8 при 125°C, ASTM D 1646): 52,9

Содержание стеарата кальция: ниже пределов обнаружения

Содержание метилцеллюлозы: <0,006 масс.% - по материальному балансу

Irganox ® 1010: 0,03 масс.%

Летучие компоненты: 0,3 масс.%

Другие антиагломеранты, поверхностно-активные вещества, эмульгаторы: смотрите выше

Ионы: (ICP-AES)

Алюминий (из катализатора): 83 ppm

Кальций: 10 ppm

Магний: 1,2 ppm

Другие ионы многовалентных металлов (Mn, Pb, Cu, Cr, Ba, Fe, Zn): 23 ppm

Ионы одновалентных металлов (Na, K): 23 ppm

Зола: 0,01 масс.% (ASTM D5667)

- 5 Таким образом, частицы сополимера, полученные в примере 4g, содержали
 I) 100 частей по массе сополимера (100 м.ч.)
 II) <0,006 м.ч., по меньшей мере, одного соединения, имеющего НКТР, и
 III) менее чем 0,001 м.ч. соединений, не имеющих НКТР, выбранных из группы, состоящей из ионных или неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов и
 10 антиагломерантов и
 IV) 0,03 м.ч. антиоксидантов
 V) 0,23 м.ч. летучих компонентов, имеющих температуру кипения при стандартном давлении 200°C или менее
 при этом эти компоненты составляли более чем 99,90 масс.% от суммарной массы
 15 частиц сополимера.

Эксперименты по вулканизации

Примеры 5a, 5b, 6a и 6b. Быстрая вулканизация при низком содержании стеарата кальция.

- Сополимер примера 1 с суммарной ненасыщенностью приблизительно 1,8 моль.%
 20 и вязкостью по Муни ~52 выделяли и сушили до остаточного содержания летучих компонентов 2000 ppm. Затем добавляли 1,1 м.ч. стеарата кальция для имитации сортов бутылкаучука, выпускаемых промышленностью. Частицы сополимера, полученные в примере 4a, собирали фильтрацией и сушили до остаточного содержания летучих компонентов 2000 ppm. Содержание метилцеллюлозы составляло 250 ppm.

- 25 Эти два сополимера компаундировали, используя рецептуру для вулканизации на основе смолы, приведенную в таблице 2. После вулканизации, сополимер согласно изобретению характеризовался улучшенной скоростью вулканизации и степенью вулканизации при одном и том же времени вулканизации/температуре.

Таблица 2. Рецептура для вулканизации на основе смолы (м.ч.)

30

Сополимер (пример 1 или 4a)	88,6
BAYPREN® 210 MOONEY 39-47	5
САЖА, N 330 VULCAN 3	50
КАСТОРОВОЕ МАСЛО	5
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
35 WBC-41P*	21,4

BAYPREN® 210 MOONEY 39-47 представляет собой полихлоропреновый каучук фирмы LANXESS

- *WBC-41P представляет собой выпускаемую фирмой Rheinchemie Rheinau GmbH вулканизирующую систему на основе смолы, включающую 47 масс.% SP1045, фенольной
 40 смолы на основе октилфенола, 23 масс.% оксида цинка и 30 масс.% бутылкаучука.

Методика компаундирования

- Используемые ингредиенты приведены в таблице 2, числовые значения приведены в частях на сто частей каучука (м.ч.). На двухвалковых вальцах, работающих при температуре 30°C, стандартный бутылкаучук смешивали с метилцеллюлозой и/или
 45 стеаратом кальция. В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли из вальцов бутылкаучук вместе с 5 м.ч. Baypren 210 Mooney 39-47. Через одну минуту добавляли 45 м.ч. сажи N330. На третьей минуте, добавляли 5 м.ч. сажи N330, 5 м.ч.

касторового масла и 1 м.ч. стеариновой кислоты. Смешение осуществляли на 4 минуте, а смесь выгружали на 6 минуте. WBC-41P вводили в каучуковый компаунд на двухвалковых вальцах, работающих при температуре 30°C.

Вулканизация

- 5 Величины t_{c90} и изменения крутящих моментов определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

10 №	МН (дН·м)	ML (дН·м)	МН-ML (дН·м)	t_{c90}
5a (сополимер примера 1 с добавлением 1,1 м.ч. стеарата кальция)	13,5	2,6	11,0	41,1
6a (сополимер примера 4a)	17,0	2,8	14,2	37,7

- МН=максимальный крутящий момент, ML=минимальный крутящий момент, t_{c90} =
15 время достижения 90% максимального крутящего момента в минутах.

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению проявляет более высокие характеристики вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция.

- 20 Сополимеры, полученные в примерах 4d и 4e, также компаундировали в соответствии с рецептурой вулканизации на основе смолы в таблице 2. Образец сополимера примера 4e, полученного без стеарата кальция, также имел преимущества в скорости вулканизации и в максимальном крутящем моменте. В этом случае, величины t_{c90} и изменения крутящих моментов определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и
25 амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 30 минут суммарного времени цикла.

№	МН (дН·м)	ML (дН·м)	МН-ML (дН·м)	t_{c90}
5b (сополимер примера 4d)	11,2	3,1	8,1	23,2
6b (сополимер примера 4e)	13,0	3,1	9,9	21,8

30 Другие соединения, имеющие НКТР

- Существует возможность количественной оценки эффективности антиагломеранта путем моделирования в лаборатории водной суспензии. Для этого испытания, 1 л испытуемой жидкости (деионизированной воды) нагревают до требуемой температуры испытания (обычно до 80°C). В воду добавляют 100 г частиц невулканизированного
35 каучука (приобретенного у фирм-производителей) и перемешивают с помощью вертикальной механической мешалки при 700 об/мин, и устанавливают исходное значение времени для агломерации. Время для агломерации определяется как время, которое затрачивается на то, чтобы каучук двигался при перемешивании как единичная масса из крошек. После установления исходного времени, оценивают антиагломеранты
40 путем добавления испытуемого антиагломеранта в воду и перемешивания при температуре испытания в течение 1 минуты перед добавлением каучука.

- Частицы бутилкаучука с вязкостью по Муни 35,5 и содержанием ненасыщенности 1,95 моль.% получали от промышленных фирм-производителей. Эта каучуковая крошка содержала 0,5 масс.% стеарата кальция. Для этого каучука устанавливали исходное
45 значение для времени агломерации. Затем добавляли в воду различные количества разных антиагломерантов, и далее проводили испытания для определения их способности увеличивать время агломерации измельченного бутилкаучука. Все эксперименты проводили дважды, результаты представляют среднее время агломерации.

Как видно из примеров 15-19, при использовании соединений, имеющих НКТР, достигаются значительно более высокие результаты по антиагломерации по сравнению с антиагломерантами, не имеющими НКТР, или тиксотропными добавками (примеры 9-14).

Пример №	Добавка	Температура суспензии (°C)	Количество анти-агломеранта (мг)	Время агломерации 1 (час)
7**	Отсутствует (исходное значение)	60	-	0,54
8**	Отсутствует (исходное значение)	80	-	0,34
9**	Стеарат кальция (*1)	80	10	0,52
10**	Стеарат кальция (*1)	80	500	>1 (4,12)
11**	Карбоксиметилцеллюлоза (*2)	80	10	0,32
12**	Поливинил стеарат (*3)	80	10	0,76
13**	Бета-циклодекстрин	80	10	0,44
14**	Метил-бета-циклодекстрин	80	10	0,42
15	Lutensol TO 5 (*4)	80	10	>1 (1,61)
16a	Метилцеллюлоза (*5)	80	5	>1 (3,66)
16b	Метилцеллюлоза (*5)	80	3	>1 (2,08)
17	Метилцеллюлоза (*5)	60	5	>1 (7,50)
18	Гидроксипропилцеллюлоза	80	10	>1 (1,33)
19	PolyNIPAAМ (*6)	80	10	>1 (2,70)

*1: Добавляли в виде 50 масс.% дисперсии

*2: микрогранулированная, Sigma

*3: $M_w \sim 90000$ (GPC), Sigma

*4: Этоксированный изо- $C_{13}H_{27}$ -спирт со степенью этоксилирования

приблизительно 5

*5: смотрите спецификацию выше

*6: M_w 19000-30000

** Примеры для сравнения

Были оценены, так же как и выше, дополнительные соединения на их антиагломерационную способность. В этом случае, оцениваемый бутылкаучук имел вязкость по Муни 45,3, ненасыщенность 2,34 моль.% и содержание стеарата кальция 0,42 масс.%.

Как видно из примеров 24-30, при использовании соединений, имеющих НКТР, достигаются значительно более высокие результаты по антиагломерации по сравнению с соединениями, не имеющими НКТР (примеры 21-23).

Пример №	Добавка	Температура суспензии (°C)	Количество анти-агломеранта (мг)	Время агломерации 1 (час)
20**	Отсутствует (исходное значение)	80	-	0,62
21**	Стеарат натрия	80	3	0,66
22**	Желатин (из кожи крупного рогатого скота)	80	3	0,72
23**	Этилцеллюлоза (*10)	80	3	0,46
24	Lutensol TO 5 (*4)	80	3	>1 (1,61)
25	Lutensol ДО 8 (*8)	80	3	>1 (1,66)
26	Гидроксиэтил целлюлоза (11*)	80	3	>1 (3,01)
27	Гидроксиэтил метилцеллюлоза (*7)	80	3	>1 (2,96)
28	Метилцеллюлоза (*5)	80	3	>1 (2,39)

29	Гидроксипропил метилцеллюлоза (*9)	80	3	>1 (2,31)
30	Гидроксипропилцеллюлоза	80	3	>1 (1,35)

*7: вязкость 600-1500 миллипаскаль, 2 масс.% в воде (20°C), Sigma

*8: Этоксильированный изо-C₁₃H₂₇-спирт со степенью этоксилирования

приблизительно 8

*9: Вязкость 2600-5600 сантипуаз (2 масс.% в воде при 20°C), H7509, Sigma

*10: вязкость 100 сантипуаз, 5% толуол/этанол 80:20, 48% этоксилирования, Aldrich

*11: M_v ~ 1300000, вязкость 3400-5000 сантипуаз, 1 масс.% в воде (25°C, вискозиметр Брукфильда со шпинделем #4, 30 об/мин)

Все соединения, имеющие НКТР, используемые в экспериментах выше, имели пороги осаждения от 5 до 100°C, определенные выше.

** Примеры для сравнения

Для определения порогов осаждения были использованы следующие методы:

1) DIN EN 1890 от сентября 2006, method A

2) DIN EN 1890 от сентября 2006, method C

3) DIN EN 1890 от сентября 2006, method E

4) DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, где количество испытуемого соединения уменьшают от 1 г на 100 мл дистиллированной воды до 0,05 г на 100 мл дистиллированной воды.

5) DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, где количество испытуемого соединения снижают от 1 г на 100 мл дистиллированной воды до 0,2 г на 100 мл дистиллированной воды.

Для всех соединений, имеющих НКТР, измерения проводили дважды для подтверждения воспроизводимости получаемых результатов.

Соединение, имеющее НКТР	Порог осаждения [°C]	Метод
Lutensol TO 5 (*4)	62,0	3)
Метилцеллюлоза (*5)	39,0	5)
Метилцеллюлоза (*5)	37,8	4)
Гидроксипропилцеллюлоза	48,8	1)
PolyNIPAAМ (*6)	30,0	1)
Lutensol ДО 8 (*8)	57,8	1)
Гидроксиэтилметилцеллюлоза (*7)	80,8	5)
Гидроксиэтилцеллюлоза (11*)	39,8	2)
Гидроксиэтилцеллюлоза (11*)	80,6	4)
Гидроксипропилметилцеллюлоза (*9)	48,1	5)
Гидроксипропилметилцеллюлоза (*9)	49,9	4)

Дополнительные эксперименты по вулканизации

Для того чтобы продемонстрировать более высокие характеристики сополимеров согласно изобретению в различных типичных для них областях применения, сополимеры, полученные в примерах 4d-4g, или аналогичные им, компаундировали с использованием различных рецептур для вулканизации на основе серы и смол, либо без наполнителя, либо с наполнителем.

Рецептуры для вулканизации на основе смолы без наполнителя

Примеры 31 и 32

Сополимеры примера 4d (пример 31) и 4e (пример 32) компаундировали, используя рецептуру вулканизации на основе смолы, приведенную в таблице 3.

Таблица 3. Рецептура для вулканизации на основе смолы без наполнителя (м.ч.)

Сополимер	88,6
-----------	------

BAYPREN® 210 MOONEY 39-47	5
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
WBC-41P*	21,4

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер вместе с 5 м.ч. Baypren 210 Mooney 39-47. На третьей минуте добавляли стеариновую кислоту и WBC-41P. Когда величина крутящего момента становилась стабильной, смесь выгружали. Компаунды сополимера затем смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} , изменения крутящих моментов, $ts1$ и $ts2$, определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	MH (дН·м)	ML (дН·м)	MH-ML (дН·м)	ts1 (мин)	ts2 (мин)	t_{c90}
31	4,82	1,12	3,7	8,36	17,72	45,5
32	5,29	1,09	4,2	9,48	18,47	47,4

MH=максимальный крутящий момент, ML=минимальный крутящий момент, t_{c90} = время достижения 90% максимального крутящего момента в минутах, t_{s1}/t_{s2} =время для возрастания величины 1/2 дН·м выше минимума (ML), соответственно.

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция, но при этом сохраняет практически такое же сопротивление подвулканизации.

Примеры 33 и 34

Сополимер, полученный в примере 4f (пример 33), и сополимер, полученный в примере 4g (пример 34), но с содержанием ненасыщенности 1,8 моль.% и содержанием Са 60 ppm, при этом содержания других компонентов были идентичны или почти идентичны содержаниям примера 4g, компаундировали, используя рецептуру для вулканизации на основе смолы, приведенную в таблице 4.

Таблица 4. Рецептура для вулканизации на основе смолы без наполнителя (м.ч.)

Пример 33, пример 34: сополимер	95
BAYPREN® 210 MOONEY 39-47	5
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
Оксид цинка	5
Resin SP 1045**	10

** SP1045: фенольная смола на основе октилфенола

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер вместе с Baypren 210 Mooney 39-47. На третьей минуте, добавляли стеариновую кислоту, оксид цинка и смолу SP 1045. Когда величина крутящего момента становилась стабильной, смесь выгружали. Компаунды сополимера затем смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} , изменения крутящих моментов, $ts1$ и $ts2$, определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	MH (дН·м)	ML (дН·м)	MH-ML (дН·м)	ts1 (мин)	ts2 (мин)	t_{c90}
33	7,48	1,77	5,71	3,29	5,86	37,66
34	9,00	1,84	7,16	3,04	4,90	33,03

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации и степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция.

Примеры 35-38

Сополимеры, приготовленные в примере 4d (примеры 35-37) и 4e (примеры 36-38), компаундировали, используя рецептуру для вулканизации на основе смолы, приведенную в таблице 5.

Таблица 5. Рецептура для вулканизации на основе смолы без наполнителя (м.ч.)

Примеры 35-38: сополимер	100
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
Оксид цинка	5
Смола SP 1055** Примеры 35 и 36 Примеры 37 и 38	10 12

** SP1055: фенольная смола на основе бромированного октилфенола

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер. На третьей минуте, добавляли стеариновую кислоту, оксид цинка и смолу SP 1055. Когда величина крутящего момента становилась стабильной, смесь выгружали. Компаунды сополимера затем смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C .

Вулканизация

Величины t_{c90} , изменения крутящих моментов, $ts1$ и $ts2$, определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C (примеры 37 и 38) или 200°C (примеры 35 и 36) в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	MH (дН·м)	ML (дН·м)	MH-ML (дН·м)	ts1 (мин)	t_{c90}
35	4,36	1,08	3,28	1,63	16,17
36	5,12	1,08	4,04	1	16,03
37	2,23	0,84	1,39	7,62	25,11
38	2,61	0,68	1,93	11,28	24,44

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации и степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция.

Примеры 39 и 40

Для того чтобы доказать, что для снижения содержания вулканизирующих агентов может быть использована более быстрая вулканизация и более высокая степень вулканизации, сополимер, полученный в примере 4f (пример 39) и сополимер, полученный в примере 4g (пример 40) но с содержанием ненасыщенности 1,8 моль.%

и содержанием Са 60 ppm, при этом содержания других компонентов были идентичны или почти идентичны, компаундировали, используя рецептуры для вулканизации на основе смолы, приведенные в таблице 6, имеющие различные содержания смолы.

Таблица 6: Рецепт для вулканизации на основе смолы без наполнителя (м.ч.)

Примеры 39 и 40: сополимер	95
BAYPREN® 210 MOONEY 39-47	5
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
Оксид цинка	5
Смола SP 1045**: Пример 39 (для сравнения) Пример 40	7,5 5

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер вместе с 5 м.ч. Baypren 210 Mooney 39-47. На третьей минуте, добавляли 1 м.ч. стеариновой кислоты и смолу SP 1045. Когда величина крутящего момента становилась стабильной, смесь выгружали. Компаунды сополимера затем смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} , изменения крутящих моментов, $ts1$ и $ts2$, определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	МН (дН·м)	МЛ (дН·м)	МН-МЛ (дН·м)	$ts1$ (мин)	$ts2$ (мин)	t_{c90}
39	8,87	1,97	6,90	2,91	4,69	31,25
40	8,26	2,10	6,16	3,08	4,90	29,64

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется еще более высокой скоростью вулканизации и сопоставимой степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция при существенно более высоком содержании смолы.

Более того, при сравнении примеров 33 и 34, с точки зрения их модулей, можно заметить, что в случае сополимера согласно изобретению, даже используя только половину количества смолы, достигается повышенная величина модуля.

Пример №	Температура (°C)	Время (мин)	Модуль @ 100% (МПа)	Модуль @ 200% (МПа)	Модуль @ 300% (МПа)	Предел прочности при растяжении (МПа)	Относительное удлинение при разрыве (%)
33	180	43	0,46	0,67	0,92	1,37	419,6
40	180	35	0,49	0,7	0,99	1,50	428,3

Образцы для исследования деформации при напряжении в форме гантелей вулканизовали при указанной температуре (160°C или 180°C) в течение $t_{c90}+5$ и испытывали на установке для определения предела прочности при растяжении Alpha T2000. При испытании образцов, которые не подвергались старению, следовали методике, изложенной в стандарте ASTM D412 Method A.

Рецептуры для вулканизации на основе смолы с наполнителем

Примеры 41-44

Хлорированные эластомеры примера 4d (примеры 41 и 43) и примера 4e (примеры 42 и 44) компаундировали, используя рецептуру для вулканизации на основе смолы,

приведенную в таблице 7, имеющую различные содержания наполнителя сажи.

Таблица 7. Рецептуры для вулканизации на основе смолы с наполнителем (м.ч.)

Примеры 41-44: сополимер	88,6
BAYPREN® 210 MOONEY 39-47	5
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
САЖА, N 330 VULCAN 3 Примеры 41 и 42 Примеры 43 и 44	10 50
WBC-41P*	21,4

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер вместе с 5 м.ч. Baypren 210 Mooney 39-47. Через одну минуту добавляли сажу N330. На третьей минуте, добавляли стеариновую кислоту и смолу. Когда величина крутящего момента становилась стабильной, смесь выгружали. Компаунды сополимера затем смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} , изменения крутящих моментов, $ts1$ и $ts2$, определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	МН (дН·м)	ML (дН·м)	МН-ML (дН·м)	ts1 (мин)	ts2 (мин)	t_{c90}
41	6,57	1,17	5,40	4,92	9,45	42,88
42	7,51	1,25	6,26	5,14	8,85	41,73
43	18,08	3,07	15,01	1,17	2,36	41,63
44	21,92	3,37	18,55	1,27	2,50	39,08

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации и степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция, при любом содержании сажи, при этом сохраняя аналогичное сопротивление подвулканизации.

Примеры 45-48

Сополимеры примера 4d (пример 45), примера 4е (пример 46), примера 4f (пример 47) и сополимер, полученный в примере 4g, но с содержанием ненасыщенности 1,8 моль.% и содержанием Са 60 ppm, при этом содержания других компонентов были идентичны или почти идентичны сополимеру, полученному в примере 4g (пример 48), компаундировали, используя типичную рецептуру для вулканизации надувных камер, приведенную в таблице 8.

Таблица 8: Рецептура для вулканизации надувных камер (м.ч.)

Примеры 45-48: сополимер	88,6
BAYPREN® 210 MOONEY 39-47	5
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
САЖА N 330 VULCAN 3	50
КАСТОРОВОЕ МАСЛО	5
WBC-41P*	21,4

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер вместе

с 5 м.ч. Ваупрен 210 Моoney 39-47. Через одну минуту добавляли сажу N330. На третьей минуте, касторовое масло, добавляли стеариновую кислоту и смолу. Когда величина крутящего момента становилась стабильной, смесь выгружали. Компаунды сополимера затем смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} , изменения крутящих моментов, $ts1$ и $ts2$, определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	MH (дН·м)	ML (дН·м)	MH-ML (дН·м)	ts1 (мин)	ts2 (мин)	t_{c90}
45	13,45	3,25	10,20	1,65	3,53	43,54
46	14,91	3,27	11,64	1,71	3,22	37,36
47	14,72	3,20	11,52	1,60	2,79	22,60
48	18,95	3,56	15,39	1,47	2,40	18,81

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации и степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция, в рецептуре для вулканизации надувных камер.

Примеры 49-50

Сополимеры примера 4d (пример 49) и примера 4е (пример 50), компаундировали, используя типичную рецептуру для вулканизации транспортной ленты, приведенную в таблице 9.

Таблица 9: Рецептура для вулканизации транспортной ленты (м.ч.)

Примеры 49 и 50: сополимер	94
Oppanol B15*	15
САЖА N220	50
Rhenogran BCA**	10
SP1045	10

* Oppanol® B15: полиизобутилен, имеющий средневязкостную молекулярную массу 85000 г/моль, фирмы BASF SE

** Rhenogran® BCA: комбинация 40% хлоридов металлов (хлорида олова), 60% бутилкаучука фирмы Rheinchemie Rheinau GmbH

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер вместе с Oppanol15. Через одну минуту добавляли сажу N220. Когда величина крутящего момента становилась стабильной, смесь выгружали. Сополимерные компаунды дополнительно обрабатывали на рафинировочных вальцах и добавляли Rhenogran BCA и SP1045 на двухвалковые вальцы, работающие при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} , изменения крутящих моментов, $ts1$ и $ts2$, определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 180°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	MH (дН·м)	ML (дН·м)	MH-ML (дН·м)	ts1 (мин)	ts2 (мин)	t_{c90}
----------	--------------	--------------	-----------------	--------------	--------------	-----------

49	14,62	2,84	11,78	0,41	0,50	48,09
50	15,52	3,16	12,36	0,40	0,48	47,48

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации и степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция, в рецептуре для вулканизации транспортных лент.

Рецептуры для вулканизации на основе серы без наполнителя

Примеры 51 и 52

Сополимеры примера 4d (пример 51) и примера 4е (пример 52) компаундировали, используя рецептуру для вулканизации на основе серы, приведенную в таблице.

Таблица 10. Рецептура для вулканизации на основе серы без наполнителя (м.ч.)

Сополимер	100
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
Оксид цинка	5
TMTD*	1
Сера	1,25
МВТ**	1,5

*TMTD: тетраметилтиурамдисульфид

**МВТ: меркаптобензотиазол

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер и выгружали через 6 минут. К сополимеру добавляли оксид цинка, TMTD, серу и МВТ и смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} и изменения крутящих моментов определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 160°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	МН (дН·м)	МЛ (дН·м)	МН-МЛ (дН·м)	t_{c90}
51	7,79	1,74	6,05	18,26
52	7,36	1,71	5,65	13,11

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция.

Примеры 53-56

Сополимеры примера 4d (примеры 53 и 55) и примера 4е (примеры 54 и 56) компаундировали, используя рецептуру для вулканизации на основе серы, приведенную в таблице 11.

Таблица 11. Рецептура для вулканизации на основе серы без наполнителя (м.ч.)

Сополимер	100
СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА (ТРОЙНОГО ПРЕССОВАНИЯ)	1
Оксид цинка	3
TMTD	1,2
Сера	1,25
МВТS*	0,5

Vulkanox HS/LG** Примеры 53 и 54 Примеры 55 и 56	0 1
--	--------

*MBTS: меркаптобензотиазолдисульфид

**Vulkanox HS/LG: 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин, антиоксидант

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер и выгружали через 6 минут. К сополимеру добавляли оксид цинка, серу, MBTS и Vulkanox HS/LG и смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} и изменения крутящих моментов определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 160°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	MH (дН·м)	ML (дН·м)	MH-ML (дН·м)	t_{c90}
53	8,47	1,77	6,70	19,36
54	8,19	1,75	6,44	13,36
55	7,74	1,66	6,08	20,30
56	7,85	1,72	6,13	17,79

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция.

Рецептуры для вулканизации на основе серы с наполнителем

Примеры 57 и 58

Сополимеры примера 4d (пример 51) и примера 4е (пример 52) компаундировали, используя типичную рецептуру для вулканизации проводов и кабелей, приведенную в таблице 12.

Таблица 12. Рецептура для вулканизации проводов и кабелей (м.ч.)

Сополимер	100
Polyfil 70*	100
Тальк Mistron	25
PE Wax	5
Гранулы Marklube	5
Оксид цинка	15
Стеариновая кислота	0,5
MBS-80**	1,88
ZDMC***	1,25
TMTD	1
MBT	1
Akrochem AO 235****	1,5

*Polyfil 70: прокаленная каолиновая глина

**MBS-80: 80% бензотиазил-2-сульфенморфолида, 20% эластомерного связующего и диспергирующих веществ

***ZDMC: дитиокарбамат диметилцинка

****Akrochem AO 235: 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-третбутил-фенол)

Гранулы Marklube: гранулы воска, используемые в качестве пластификатора.

Методика компаундирования

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли сополимер. На первой минуте добавляли гранулы Marklube, Polyfil 70, PE Wax и тальк Mistron, и смесь выгружали через 6 минут. К смеси добавляли оставшиеся компоненты и смешивали на двухвалковых вальцах, работающих при 30°C.

Вулканизация

Величины t_{c90} и изменения крутящих моментов определяли в соответствии со стандартом ASTM D-5289 на вискозиметре с пуансоном (MDR 2000E), используя частоту колебаний 1,7 Гц и амплитуду колебаний 1° дуги при 165°C в течение 60 минут суммарного времени цикла.

Пример №	MH (дН·м)	ML (дН·м)	MH-ML (дН·м)	t_{c90}
57	3,52	0,93	2,59	14,50
58	4,40	1,28	3,12	13,85

Как видно из примеров, сополимер согласно изобретению характеризуется более высокой скоростью вулканизации и степенью вулканизации по сравнению с его аналогом, содержащим высокие концентрации стеарата кальция.

Примеры 59 и 60. Приготовление герметиков для окон

Сополимеры примера 4d (пример 59) и примера 4е (пример 60) компаундировали, используя типичную рецептуру для герметиков для окон, приведенную в таблице 13.

Таблица 13. Рецептура для герметиков для окон (масс.%)

Сополимер	25
Углеводородная смола*	30
Карбонат кальция	20,5
Антиоксидант (Irganox 1010)	0,5
Полиизобутилен**	24

*Полиизобутилен: TPC 1105 (Mw 1000) фирмы TPC Group.

** Углеводородная смола марки Eastotac H-130 (гидрированная углеводородная смола, имеющая температуру размягчения, определяемую методом "кольца и шара", 130°C) фирмы Eastman Chemical Company.

Компаундирование

В закрытый смеситель фирмы Brabender объемом 75 мл, снабженный роторными смесителями Бенбери, работающий при 60°C и 60 об/мин, добавляли ингредиенты в соответствии с таблицей 13 и в соответствии с методикой, приведенной в таблице 14.

Таблица 14. Методика смешения рецептуры для герметика для окон

0 сек	Добавляли полимеры
1 мин	Добавляли антиоксидант, (1/4) углеводородной смолы, (1/4) карбоната кальция
5 мин	(1/4) углеводородной смолы, (1/3) полиизобутилена, (1/4) карбоната кальция
	Добавляли дополнительные количества ингредиентов при мгновенном восстановлении вращающего момента.
~30 мин	Заканчивали после достижения постоянного вращающего момента

Оценка явления химического затуманивания

Оценка явления химического затуманивания была проведена путем нагревания сополимеров, используемых в рецептуре герметика для окон, при 90°C в течение 24 часов в присутствии "холодного пальца", имеющего температуру ~15°C и установленного над сополимером для конденсации любых паров, выделяющихся из полимера. В примере 60 не наблюдали никакой конденсации на "холодном пальце", в то время как в примере 59 обнаруживали образование белого конденсата. Этот белый конденсат содержал

стеариновую кислоту, образующуюся из стеарата кальция, присутствовавшего в сополимере примера 4d.

(57) Формула изобретения

1. Способ приготовления водной суспензии, включающей частицы сополимера, суспендированные в ней, где способ включает, по меньшей мере, стадии:

а) приготовления реакционной среды, включающей органический разбавитель и, по меньшей мере, два мономера, при условии, что, по меньшей мере, один мономер является изоолефином и, по меньшей мере, один мономер является мультиолефином;

б) полимеризации мономеров в реакционной среде в присутствии иницирующей системы с образованием среды, включающей сополимер, органический разбавитель и, необязательно, остаточные мономеры;

в) контактирования среды, полученной на стадии б), с водной средой, включающей, по меньшей мере, одно соединение с Нижней Критической Температурой Растворения (НКТР), имеющее порог осаждения от 0 до 100°C, где соединение с Нижней Критической Температурой Растворения (НКТР) выбирают из группы, состоящей из метилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, гидроксиэтилцеллюлозы, гидроксиэтилметилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы, и

удаления, по меньшей мере частично, органического разбавителя и удаления в случае присутствия в среде, по меньшей мере частично, остаточных мономеров с получением водной суспензии, включающей частицы сополимера,

где соединение с Нижней Критической Температурой Растворения (НКТР) представляет собой соединение, которое растворимо в жидкой среде при более низкой температуре, но осаждается из жидкой среды при температуре выше НКТР, также называемой порогом осаждения, и

при этом порог осаждения определяется, по меньшей мере, одним из следующих методов:

- DIN EN 1890 от сентября 2006, method A;
- DIN EN 1890 от сентября 2006, method C;
- DIN EN 1890 от сентября 2006, method E;
- DIN EN 1890 of от сентября 2006, method A, где количество испытуемого соединения уменьшают от 1 г на 100 мл дистиллированной воды до 0,05 г на 100 мл дистиллированной воды;
- DIN EN 1890 от сентября 2006, method A, где количество испытуемого соединения снижают от 1 г на 100 мл дистиллированной воды до 0,2 г на 100 мл дистиллированной воды.

2. Способ по п. 1, где водная среда дополнительно содержит 20000 ppm или менее соединений, не имеющих Нижней Критической Температуры Растворения (НКТР), по отношению к количеству сополимера, присутствующего в среде, полученной согласно стадии б),

при этом соединения, не имеющие НКТР, являются стеаратами или пальмитатами кальция и цинка, либо не имеющими порога осаждения, либо имеющими порог осаждения вне диапазона температур от 0 до 100°C.

3. Способ по п. 1, где водная среда включает 500 ppm или менее слоистых минералов в расчете на количество сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии б).

4. Способ по п. 1, где водная суспензия содержит, по меньшей мере, 10 суспендированных в ней дискретных частиц сополимера на литр.

5. Способ по п. 1, где частицы сополимера представляют собой частицы любой формы и консистенции.

6. Способ по п. 1, где частицы сополимера имеют средневесовой размер частиц от 0,3 до 10,0 мм.

5 7. Способ по п. 1, где водная среда включает от 1 до 2000 ppm антиоксидантов в расчете на количество сополимера, присутствующего в среде, полученной на стадии b).

8. Способ по п. 1, где, по меньшей мере, один изоолефин выбирают из группы, состоящей из изоолефиновых мономеров, имеющих от 4 до 16 углеродных атомов.

10 9. Способ по п. 1, где изоолефин представляет собой изобутен.

10. Способ по п. 1, где, по меньшей мере, один мультиолефин выбирают из группы, состоящей из изопрена, бутадиена, 2-метилбутадиена, 2,4-диметилбутадиена, пиперилена, 3-метил-1,3-пентадиена, 2,4-гексадиена, 2-неопентилбутадиена, 2-метил-1,5-гексадиена, 2,5-диметил-2,4-гексадиена, 2-метил-1,4-пентадиена, 4-бутил-1,3-пентадиена, 2,3-диметил-1,3-пентадиена, 2,3-дибутил-1,3-пентадиена, 2-этил-1,3-пентадиена, 2-этил-1,3-бутадиена, 2-метил-1,6-гептадиена, циклопентадиена, метилциклопентадиена, циклогексадиена и 1-винилциклогексадиена.

11. Способ по п. 1, где мультиолефин представляет собой изопрен.

12. Способ по п. 1, где мономеры представляют собой изобутилен и изопрен.

20 13. Способ по п. 1, где, по меньшей мере, один из дополнительных мономеров выбирают из группы, состоящей из β -пинена, стирола, дивинилбензола, диизопропенилбензола и о-, м- и п-алкилстиролов.

14. Способ по п. 1, где мономеры, используемые на стадии а), включают от 80 масс.% до 99,5 масс.%, по меньшей мере, одного мономера изоолефина и в диапазоне от 0,5 масс.% до 20 масс.%, по меньшей мере, одного мономера мультиолефина от суммарной массы всех используемых мономеров.

15. Способ по п. 1, где мономеры присутствуют в реакционной среде в количестве от 0,01 масс.% до 80 масс.%.

16. Способ по п. 1, где органические разбавители представляют собой 30 хлоруглеводород (хлоруглеводороды), или фторуглеводороды, представленные формулой $C_xH_yF_z$, где x представляет собой целое число от 1 до 40, где y и z представляют собой целые числа и они равны, по меньшей мере, единице, или углеводороды, или смеси упомянутых выше разбавителей.

17. Способ по п. 1, где полимеризацию на стадии b) проводят или методом 35 суспензионной полимеризации, или методом полимеризации в растворе.

18. Способ по п. 1, где стадию b) или стадию c) проводят независимо периодически или непрерывно.

19. Способ по п. 1, где иницирующая система включает трихлорид алюминия и воду в качестве источника протона.

40 20. Способ по п. 19, где в качестве источника протона используют спирты.

21. Способ по п. 1, где температура на стадии c) составляет от 10 до 100°C.

22. Способ по п. 1, где количество соединений с Нижней Критической Температурой Растворения (НКТР), присутствующих в водной среде, используемой на стадии c), составляет от 1 до 20000 ppm относительно количества сополимера, присутствующего 45 в среде, полученной на стадии b).

23. Способ по п. 1, где количество соединений с Нижней Критической Температурой Растворения (НКТР), присутствующих в водной среде, используемой на стадии c), составляет от 1 до 5000 ppm относительно количества сополимера, присутствующего

в среде, полученной на стадии b).

24. Способ по п. 1, где соединения с Нижней Критической Температурой Растворения (НКТР) обладают молекулярной массой, по меньшей мере, 1500 г/моль.

25. Водная суспензия, полученная способом по любому из пп. 1-24.

5

10

15

20

25

30

35

40

45