



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003107923/04, 21.08.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.08.2001

(30) Конвенционный приоритет:
24.08.2000 CA 2.316.741

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2004

(45) Опубликовано: 10.06.2006 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5071913 A, 10.12.1991. RU 2158272
C1, 27.10.2000. RU 585817, 25.12.1977. US
4139695 A, 13.02.1979. DE 4426756 A,
01.02.1996. US 3214358 A, 26.10.1965.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 24.03.2003

(86) Заявка РСТ:
CA 01/01188 (21.08.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/16452 (28.02.2002)

Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", пат.пов.
Д.А.Сапельникову

(72) Автор(ы):

КАЖАС Габор (CA)

(73) Патентообладатель(и):

Ленксесс Инк. (CA)

(54) БУТИЛЬНЫЙ КАУЧУК, ОБЛАДАЮЩИЙ УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к бутильному полимеру, обладающему улучшенной перерабатываемостью, а также к способу его получения. Описан бутильный полимер, обладающий улучшенной перерабатываемостью, полученный из реакционной смеси, содержащей:

а) смесь мономеров, включающую мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, или β-пинен;

б) сшивающий реагент, представляющий собой олефиновый углеводород с несколькими двойными

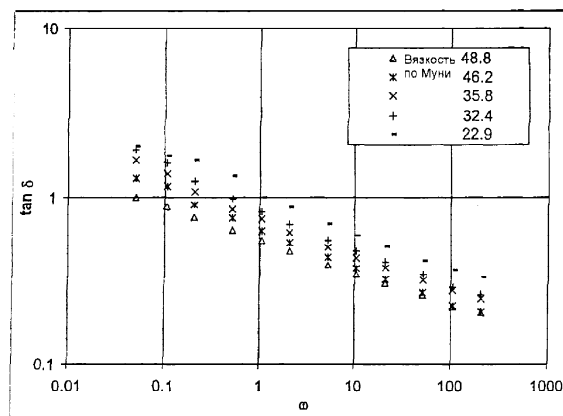
связями, выбранный из группы, включающей норборнадиен, 2-изопропенилнорборнен, 2-винилнорборнен, 1,3,5-гексатриен, 2-фенил-1,3-бутадиен, дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилсилол и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода;

в) реагент-переносчик цепи.

Описан также способ получения бутильного полимера, обладающего улучшенной перерабатываемостью, включающий взаимодействие смеси мономеров, включающей мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими

двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, со сшивающим реагентом, представляющим собой олефиновый углеводород с несколькими двойными связями, выбранный из группы, включающей норборнадиен, 2-изопропенилнорборнен, 2-винилнорборнен, 1,3,5-гексатриен, 2-фенил-1,3-бутадиен, дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилсилол и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода, и реагентом-переносчиком цепи в присутствии каталитической системы. Технический эффект - получение бутильного полимера, характеризующегося улучшенным балансом текучести на холоду, диспергирования наполнителя, скорости экструзии и разбухания экструдированного потока. 2 н. и 34 з.п. ф-лы, 8

табл., 14 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 210/12 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003107923/04, 21.08.2001

(24) Effective date for property rights: 21.08.2001

(30) Priority:
24.08.2000 CA 2.316.741

(43) Application published: 20.09.2004

(45) Date of publication: 10.06.2006 Bull. 16

(85) Commencement of national phase: 24.03.2003

(86) PCT application:
CA 01/01188 (21.08.2001)(87) PCT publication:
WO 02/16452 (28.02.2002)

Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
D.A.Sapel'nikovu

(72) Inventor(s):
KAZhAS Gabor (CA)(73) Proprietor(s):
Lenksess Ink. (CA)

(54) BUTYL RUBBER SHOWING IMPROVED WORKABILITY AND A PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

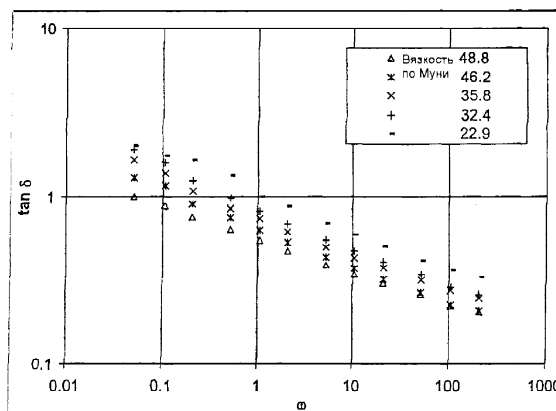
(57) Abstract:

FIELD: rubber industry.

SUBSTANCE: invention provides butyl rubber, which is obtained from reaction mixture comprising (i) monomer mixture monomeric monoolefin containing 4-7 carbon atoms and monomeric olefin with several double bonds and containing 4-14 carbon atoms, or β -pinene; (ii) crosslinking reagent, which is olefinic hydrocarbon with several double bonds selected from group consisted of norbornadiene, 2-isopropenyl norbornene, 2-vinyl norbornene, 1,3,5-hexatriene, 2-phenyl-1,3-butadiene, divinylbenzene, diisopropylbenzene, divinyltoluene, divinylxylene, and alkyl-substituted derivatives thereof containing 1-20 carbon atoms; and (iii) chain transfer reagent. A process for obtaining above-defined butyl rubber in presence of catalytic system is also disclosed.

EFFECT: improved cold flow characteristics, dispensability of rubber extender, extrusion velocity, and extruded flow rate.

36 cl, 14 dwg, 8 tbl



Фиг. 1

Настоящее изобретение относится к бутильному полимеру, обладающему улучшенной перерабатываемостью, а также к способу его получения.

Бутильный полимер, или каучук, хорошо известен в данной области техники, в особенности его применение для изготовления покрышек.

5 Термины "бутильный полимер" и "бутильный каучук" в данной области техники являются хорошо известными и взаимозаменяемыми терминами и, как будет более подробно описано ниже в настоящем изобретении, относятся к сополимеру изоолефина и сопряженного диена. Обычно коммерчески доступный бутильный полимер получают с помощью низкотемпературной катионной полимеризации с использованием катализаторов
10 типа кислот Льюиса, типичным примером которых является трихлорид алюминия. В наиболее широко применяющемся способе в качестве разбавителя реакционной смеси используют метилхлорид и полимеризацию проводят при температурах ниже -90°C , что приводит к образованию полимера в виде взвеси в разбавителе. Альтернативно, полимер можно получить в разбавителе, который выступает в качестве растворителя полимера
15 (например, в углеводородах, таких как пентан, гексан, гептан и т.п.). Образовавшийся полимер можно извлечь с помощью стандартных способов, использующихся для извлечения каучукообразных полимеров.

В способе изготовления резинового изделия эластомеры проходят через множество операций. Во время таких операций, таких как хранение, перемешивание, вальцевание,
20 каландрование, экструзия, литье под давлением и формование, они подвергаются воздействию различных сдвиговых усилий и напряжений. Реологические характеристики эластомеров в необработанном виде и в композициях являются критически важными с точки зрения перерабатываемости. Эти реологические характеристики в конечном счете определяются структурными характеристиками эластомера. Обзор по вопросам
25 перерабатываемости и ее взаимосвязи с реологическими, а также структурными характеристиками полимера см., например, в работах J.L.White and N.Tokita: J. Applied Polymer Science, vol.11, pp.321-334 (1967) и J.White: Rubber Chem. Technol., vol.50, pp.163-185 (1976).

Требования, предъявляемые на различных стадиях обработки, часто являются
30 противоречивыми. В частности, предпочтительно, чтобы полимер обладал определенной прочностью, чтобы он мог обладать сопротивлением текучести на холоду во время хранения и транспортировки. Более высокая эластичность или когезионная прочность также могут быть благоприятными при операциях формования для предотвращения
35 чрезмерного течения смеси при ее штамповке или формовании. В этом случае предпочтителен высоковязкий материал, обладающий хорошей способностью к восстановлению формы. Обычно полагают, что сопротивление текучести на холоду можно улучшить путем увеличения молекулярной массы полимера или путем увеличения
40 длинноцепочечной разветвленности. В отличие от этого во время экструзии или инъекционного формования для обеспечения высоких скоростей экструзии и стабильности размеров часто желателен полимер, обладающий низкой вязкостью и сниженной эластичностью. Во время проведения этих операций также желательно, чтобы
45 экструдированное изделие не меняло свою форму во время обращения с материалом после экструзии. Увеличение молекулярной массы или длинноцепочечной разветвленности может оказать неблагоприятное влияние на эти операции вследствие увеличения эластичности. Очень хорошая способность к восстановлению формы также может привести к ухудшению включения наполнителя в смесителе или на вальцах.

Наряду с молекулярной массой и длинноцепочечной разветвленностью важное значение имеет молекулярно-массовое распределение (ММР). В частности, считают, что узкое молекулярно-массовое распределение приводит к дроблению эластомера на вальцах
50 или в смесителе. Расширение ММР может способствовать исключению этого затруднения. Однако при расширении ММР будет увеличиваться эластичность полимера, что приводит к разбуханию экструдированного потока или усадке смеси.

Для оценки реологических характеристик и перерабатываемости полимера часто

используют динамические испытания. Основными характеристиками, определяемыми при динамических испытаниях, являются динамический модуль упругости (G'), модуль потерь (G'') и тангенс дельта ($\tan \delta$). Динамический модуль упругости является мерой сохраненной энергии или эластичности. Модуль потерь является мерой потерянной энергии или вязкостных характеристик. Тангенс дельта является отношением этих двух модулей ($\tan \delta = G''/G'$). Увеличенное значение $\tan \delta$ указывает на то, что при нагрузке образец будет течь, а не сохранять энергию, поступающую при воздействии. И наоборот, уменьшенное значение $\tan \delta$ указывает на то, что образец будет характеризоваться сопротивлением течению и будет обладать повышенной эластичностью. Зависимость логарифма $\tan \delta$ от угловой частоты (ω) дает очень ценную информацию о реологических характеристиках полимера. Наклон этой кривой также можно связать с молекулярно-массовым распределением и длинноцепочечной разветвленностью полимера. Обычно считают, что уменьшение этого наклона указывает на увеличение длинноцепочечной разветвленности или расширение молекулярно-массового распределения. По мере увеличения разветвленности наклон уменьшается и в конечном счете становится равным нулю. Известно, что у полимеров, близких к точке гелеобразования или соответствующих ей, $\tan \delta$ не зависит от частоты. Дополнительную информацию см., например, в работах Н.Н. Winter: "Gel Point" в Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume, John Wiley & Sons, Inc. pp.343-351 (1989), Н.С. Booji: Kautschuk and Gummi Kunststoffe, Vol.44, №2, pp.128-130 (1991).

В предшествующем уровне техники имеется множество примеров исследований, направленных на улучшение перерабатываемости полимеров. Как отмечено выше, увеличение длинноцепочечной разветвленности может привести к уменьшению текучести на холоду. Одним способом увеличения длинноцепочечной разветвленности является введение в полимеризуемую смесь многофункционального мономера, такого как дивинилбензол (ДВБ). При добавлении ДВБ в полимеризуемую смесь он приведет к образованию разветвлений линейных цепей, а также к расширению молекулярно-массового распределения. Использование очень низких концентраций ДВБ приведет к преимущественно линейным цепям, содержащим лишь небольшое количество боковых винилароматических групп. Однако некоторые из растущих цепей будут взаимодействовать с этими боковыми группами, и цепь будет разрастаться, что приведет к образованию молекулы крестообразной формы. Это удвоит молекулярную массу образовавшегося полимера, что приведет к расширению молекулярно-массового распределения, поскольку одновременно будут присутствовать линейные и крестообразные молекулы. При увеличении концентрации ДВБ в этой реакции разветвления будет участвовать большее количество цепей, и их возрастающее количество сможет реагировать с более чем одной боковой группой. Этот процесс приведет к нескольким повышением молекулярной массы, и каждое повышение приведет к образованию новой группы молекул. Однако, вследствие статистической природы реакции полимеризации, конечный продукт не будет однородным, а будет представлять собой смесь этих различных групп молекул. В конечном продукте, наряду с крестообразными молекулами и молекулами других групп, обладающих более значительной степенью разветвления, все же будут содержаться и линейные цепи. Дальнейшее увеличение количества ДВБ приведет к образованию геля. Содержание геля будет зависеть от количества ДВБ, прибавленного к полимеризующейся смеси.

В патенте США US 2781334 [Welch et al. (Welch №1)] описано использование дивинилбензола в способе получения бутильного полимера, предназначенном для увеличения когезионной прочности готового полимера. Точнее, в работе Welch №1 показано, что прибавление к полимеризующейся системе небольшого количества ДВБ (от 0,1 до 0,8% масс., предпочтительно - от 0,4 до 0,8% масс.) приводит к образованию сополимера, растворимого в масле и содержащего мало геля. Физические характеристики предположительно улучшены вследствие уменьшения текучести полимера на холоду. Однако также наблюдалось уменьшение скорости экструзии и увеличение когезионной прочности. Это можно приписать увеличению молекулярной массы и длинноцепочечной

разветвленности, обусловленными внедрением ДВБ.

В патенте США US 2729626 [Welch et al. (Welch №2)] показано, что включение в смесь мономеров от 0,8 до 4% масс. ДВБ приводит к образованию в основном нерастворимого тройного сополимера. Этот тройной сополимер предположительно можно использовать для изготовления вулканизированных продуктов, обладающих улучшенными физическими характеристиками, связанными со значениями модулей. Также заявлено, что сополимеры, содержащие не более примерно 4% масс. ДВБ, обладают скоростью экструзии, достаточно высокой для того, чтобы экструзия являлась эффективной.

В патенте США US 2671774 [McCracken et al. (McCracken)] описано изготовление продуктов с прибавлением в смесь мономеров от 4 до 10% масс. ДВБ. Такой продукт содержит более 80% геля. McCracken указывает, что этот продукт обладает значительно сниженной текучестью на холоду. Достижимая скорость экструзии предположительно является более высокой, чем для немодифицированного полимера, а когезионная прочность уменьшается. McCracken также указывает, что весьма подходящими являются смеси тройных сополимеров продукта с сополимерами изоолефинов с олефинами с несколькими двойными связями. Однако наличие геля в полимере также приводит к ухудшению характеристик вулканизации (см. Таблицу II в работе McCracken). В частности, уменьшаются прочность на разрыв и удлинение вулканизированного каучука. Это неудивительно, поскольку частично сшитый каучук не может равномерно смешиваться с вулканизирующими реагентами и наполнителем. В общем случае в сополимере, таком как бутильный полимер, наличие геля, особенно в больших количествах, нежелательно, поскольку он затрудняет равномерное диспергирование наполнителей и вулканизирующих реагентов, обычно используемых при вулканизации. Это увеличивает вероятность возникновения в резиновом изделии недовулканизированных и перевулканизированных участков, что приводит к ухудшению и непредсказуемости его физических характеристик.

Эти примеры показывают, что уменьшения текучести на холоду можно добиться путем увеличения длинноцепочечной разветвленности посредством использования полифункционального мономера. Однако это оказывает неблагоприятное влияние на другие технологические характеристики и делает возможным образование геля во время полимеризации. Большое содержание геля приводит к ухудшению характеристик продукта. В некоторых случаях применение полифункционального полимера указывается в качестве способа, который не является предпочтительным. В частности, в патенте Великобритании GB 1143690 указано, что уменьшение текучести на холоду путем использования сшивающих реагентов, обладающих несколькими функциональными группами, неизбежно приводит к ухудшению рабочих характеристик каучукообразного продукта, а иногда и к значительному ухудшению его перерабатываемости. В пользу этого свидетельствует сравнительный пример, в котором использован ДВБ. Продукт, полученный с использованием ДВБ, обладает улучшенной текучестью на холоду, однако его перерабатываемость на вальцах значительно ухудшена.

В патенте США US 507113 [Powers et al. (Powers)] показано, что хороший баланс характеристик перерабатываемости (уменьшенная текучесть на холоду и высокая скорость экструзии) можно обеспечить путем прибавления к полимеризуемой смеси достаточного количества реагента, содержащего функциональные группы. Реагент, содержащий функциональные группы, выбирают из группы, включающей полимеры и сополимеры, содержащие функциональные группы, способные к сополимеризации или образованию химических связей с полимерным продуктом - см. работу Powers от стр.16, строка 24 до стр.17, строка 19. Powers указал на предшествующий уровень техники, относящийся к бутильному каучуку, модифицированному с помощью ДВБ, и охарактеризовал предшествующий уровень техники как неудовлетворительный, поскольку он относится к полимерам, содержащим большое количество геля. В качестве реагента, содержащего функциональные группы, Powers считает особенно предпочтительными такие катионоактивные реагенты, которые не содержат активные группы, приводящие к ветвлению (сшивке) - т.е. в случае присоединения такой добавки к реакционноспособному

центру растущая бутильная цепь не будет испытывать дальнейший рост - см. стр.15, строки 14-21. В действительности при получении бутильного полимера Powers не рассматривает возможность использования и не предполагает использовать сшивающий реагент и в Примерах отдает предпочтение использованию полимерных модификаторов, которые после присоединения склонны приводить к обрыву цепи.

Несмотря на успехи, достигнутые в данной области техники, имеется постоянная потребность в бутильном каучуке, который обладает улучшенным балансом (низкой) текучести на холоду, (высокой) когезионной прочности, (более быстрого) включения наполнителя, (лучшей) диспергируемости наполнителя, (более высокой) скорости релаксации напряжений и (более низкой) вязкости расплава при более высоких скоростях сдвига.

Задачей настоящего изобретения является устранение или уменьшение проявления хотя бы одного из указанных выше недостатков.

Другой задачей настоящего изобретения является предоставление нового бутильного полимера.

Дополнительной задачей настоящего изобретения является предоставление нового способа получения бутильного полимера.

Еще одной задачей настоящего изобретения является предоставление способа предотвращения образования геля в случае, когда при полимеризации используются полифункциональные сшивающие реагенты.

Еще одной задачей настоящего изобретения является предоставление способа целенаправленного изменения реологических характеристик бутильного полимера для достижения оптимальной производительности технологического оборудования.

В соответствии с этим в одном из своих воплощений настоящее изобретение предоставляет бутильный полимер, обладающий улучшенной перерабатываемостью, и этот бутильный полимер получают из реакционной смеси, содержащей:

(i) смесь мономеров, включающую мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, или β -пинен;

(ii) сшивающий реагент, представляющий собой олефин с несколькими двойными связями; и

(iii) реагент-переносчик цепи.

В другом из своих воплощений настоящее изобретение предоставляет способ получения бутильного полимера, обладающего улучшенной перерабатываемостью, и этот способ включает стадии проведения реакции для реакционной смеси, содержащей:

(a) смесь мономеров, включающую мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, или β -пинен;

(b) сшивающий реагент, представляющий собой олефин с несколькими двойными связями;

(c) реагент-переносчик цепи; и

(d) каталитическую систему.

Таким образом, настоящее изобретение относится к бутильным каучукообразным полимерам. Термины "бутильный каучук", "бутильный полимер" и "бутильный каучукообразный полимер" в настоящем описании изобретения используются как взаимозаменяемые, и подразумевается, что каждый из них обозначает полимеры, полученные введением в реакцию смеси мономеров, включающей мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, или β -пинен. Бутильный полимер может быть галогенированным или негалогенированным. Кроме того, смесь мономеров может содержать небольшие количества одного или большего количества полимеризующихся сомономеров.

Неожиданно было обнаружено, что бутильный полимер, характеризующийся

улучшенным балансом когезионной прочности, включения наполнителя и скорости релаксации напряжений, можно получить путем прибавления к смеси мономеров сшивающего реагента, представляющего собой олефин с несколькими двойными связями, и реагента-переносчика цепи. Полученный бутильный полимер обладает улучшенной в

5 целом перерабатываемостью. Точнее, такой бутильный полимер обладает весьма предпочтительной комбинацией реологических характеристик. С одной стороны, вязкость и эластичность бутильного полимера при очень низких скоростях сдвига являются более значительными, чем у сравнимого сополимера изоолефина и сопряженного диена, что

10 делает бутильный полимер, соответствующий настоящему изобретению, более стойким к течению на холоду. С другой стороны, вязкость и эластичность бутильного полимера при высоких скоростях сдвига являются меньшими, чем у сравнимого сополимера изоолефина и сопряженного диена, что приводит к улучшению характеристик смешивания, большей скорости экструзии и меньшему разбуханию экструдированного потока бутильного полимера, соответствующего настоящему изобретению. Представляется, что эти улучшенные

15 характеристики обусловлены сочетанием смеси мономеров, сшивающего реагента, представляющего собой олефин с несколькими двойными связями, и реагента-переносчика цепи.

Таким образом, настоящее изобретение предоставляет средства для целенаправленного изменения реологических характеристик полимеров. Обнаружено, что

20 это можно осуществить путем дозирования количества сшивающего реагента, прибавляемого в систему, и путем регулирования степени протекания реакции переноса цепи. Последнее можно осуществить путем прибавления реагента-переносчика цепи в необходимой концентрации или путем изменения температуры, при которой протекает полимеризация. Известно, что в реакциях катионной полимеризации на перенос цепи

25 сильно влияет температура.

Тщательное регулирование относительной степени протекания реакций сшивки и переноса цепи позволяет менять наклон зависимости логарифма $\tan \delta$ от логарифма частоты. Уменьшение наклона означает улучшение характеристик перерабатываемости по сравнению с обычными линейными полимерами при условии, что:

- 30 1) при высоких частотах значение $\tan \delta$ больше, чем у линейных полимеров,
- 2) при низких частотах значение $\tan \delta$ меньше, чем у линейных полимеров, и
- 3) полученный продукт пригоден для составления смесей и вулканизации - т.е. он обладает молекулярной массой или эластичностью, достаточными для проведения обычных операций обработки каучука.

35 Первые два положения означают, что кривые зависимостей логарифма $\tan \delta$ от логарифма частоты для линейного полимера и полимера с разветвленными цепями должны обладать точкой пересечения.

Обнаружено, что эти характеристики могут быть приданы бутильному полимеру, соответствующему настоящему изобретению. Можно получить бутильные полимеры,

40 обладающие сильно различающимися зависимостями логарифма $\tan \delta$ от логарифма частоты. Точку пересечения кривых $\tan \delta$ для линейного полимера и полимера, который близок к точке гелеобразования, можно сместить. В предельном случае можно получить полимеры, не содержащие геля и обладающие $\tan \delta$, не зависящим от частоты, и

45 значение $\tan \delta$ можно изменить путем регулирования реакции полимеризации. Полученные полимеры можно обработать, приготовить из них смеси и подвергнуть вулканизации с помощью обычных способов, и они обнаруживают значительно улучшенную перерабатываемость.

Варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых представлено следующее:

50

На Фиг.1 представлена построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость $\tan \delta$ от угловой частоты для обычных бутильных полимеров, обладающих различной вязкостью по Муни.

На Фиг.2 представлена построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость комплексной вязкости от угловой частоты для обычных бутильных полимеров, обладающих различной вязкостью по Муни.

На Фиг.3 представлена построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость $\tan \delta$ от угловой частоты для полимеров, обладающих различной растворимостью и полученных с использованием ДВБ и различных количеств реагента-переносчика цепи.

На Фиг.4 представлена построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость комплексной вязкости от угловой частоты для полимеров, обладающих различной растворимостью и полученных с использованием ДВБ и различных количеств реагента-переносчика цепи.

На Фиг.5 представлена построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость $\tan \delta$ от угловой частоты для полностью растворимых полимеров, полученных с использованием различных количеств ДВБ и реагента-переносчика цепи.

На Фиг.6 представлена построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость комплексной вязкости от угловой частоты для полностью растворимых полимеров, полученных с использованием различных количеств ДВБ и реагента-переносчика цепи.

На Фиг.7 представлена зависимость крутящего момента от времени, показывающая развитие крутящего момента для образцов обычного линейного полимера и бутильного полимера, разветвленного с помощью ДВБ, во время их смешивания с сажой.

На Фиг.8 представлена зависимость остаточного напряжения через 120 с от начального наклона для образцов линейных и разветвленных полимеров, содержащих сажу в качестве наполнителя.

На Фиг.9 представлена зависимость остаточного напряжения через 120 с от начального напряжения для образцов линейных и разветвленных полимеров, содержащих сажу в качестве наполнителя.

На Фиг.10 представлена зависимость разбухания экструдированного потока во время обработки (определенного путем измерения с помощью МРТ) от начального напряжения (определенного путем измерения релаксации напряжения) для образцов линейных и разветвленных полимеров, содержащих сажу в качестве наполнителя.

На Фиг.11 представлена зависимость релаксированного разбухания экструдированного потока (определенного путем измерения с помощью МРТ) от начального напряжения (определенного путем измерения релаксации напряжения) для образцов линейных и разветвленных полимеров, содержащих сажу в качестве наполнителя.

На Фиг.12 представлена зависимость кажущейся вязкости (определенной путем измерения с помощью МРТ) от начального наклона (определенного путем измерения релаксации напряжения) для образцов линейных и разветвленных полимеров, содержащих сажу в качестве наполнителя.

На Фиг.13 представлена зависимость площади под кривой релаксации по Муни для необработанных полимеров от остаточного напряжения через 120 с, определенная путем измерения релаксации напряжения для смесей, содержащих сажу в качестве наполнителя.

На Фиг.14 представлена построенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость $\tan \delta$ от угловой частоты для образцов, полученных путем непрерывной полимеризации.

Таким образом, бутильный полимер, соответствующий настоящему изобретению, получен путем использования смеси мономеров, включающей мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, или β -пинен, и способ, соответствующий настоящему изобретению, основан на ее использовании.

Предпочтительно, чтобы смесь мономеров включала от примерно 80 до примерно 99% масс. мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1,0 до примерно 20% масс. мономерного олефина с несколькими двойными связями,

содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена. Более предпочтительно, чтобы смесь мономеров включала от примерно 85 до примерно 99% масс. мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1,0 до примерно 15% масс. мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода,

5 или β -пинена. Наиболее предпочтительно, чтобы смесь мономеров включала от примерно 95 до примерно 99% масс. мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1,0 до примерно 5,0% масс. мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена.

10 Предпочтительный мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, можно выбрать из группы, включающей изобутилен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 4-метил-1-пентен и их смеси. Наиболее предпочтительным мономерным моноолефином, содержащим 4-7 атомов углерода, является изобутилен.

15 Предпочтительный мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, можно выбрать из группы, включающей 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, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилциклопентадиен, циклогексадиен, 1-винилциклогексадиен и их смеси. Наиболее предпочтительным мономерным олефином с несколькими двойными связями, содержащим 4-14 атомов углерода, является изопрен.

20 Как указано выше, смесь мономеров может содержать небольшие количества одного или большего количества дополнительных полимеризующихся сомономеров. Например, смесь мономеров может содержать небольшое количество стирольного мономера.

25 Предпочтительный стирольный мономер можно выбрать из группы, включающей п-метилстирол, стирол, α -метилстирол, п-хлорстирол, п-метоксистирола, инден (включая производные индена) и их смеси. Наиболее предпочтительный стирольный мономер можно выбрать из группы, включающей стирол, п-метилстирол и их смеси.

30 Если содержится стирольный мономер, то его предпочтительно использовать в количестве, достигающем примерно 5,0% от массы смеси мономеров.

Возможно, использование других мономеров в смеси мономеров, разумеется, при условии, что оно способно к сополимеризации с другими мономерами, содержащимися в смеси мономеров.

35 Как указано выше в настоящем изобретении, бутильный полимер может быть галогенированным. Предпочтительно, чтобы бутильный полимер был бромированным или хлорированным. Предпочтительно, чтобы количество галогена находилось в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 8%, более предпочтительно - от примерно 0,5 до примерно 4%, наиболее предпочтительно - от примерно 1,0 до примерно 3% от массы полимера.

40 Галогенированный бутильный полимер также можно получить галогенированием предварительно полученного бутильного полимера, синтезированного из смеси мономеров, описанной выше в настоящем изобретении.

45 Реакционная смесь, используемая для получения бутильного полимера, соответствующего настоящему изобретению, дополнительно содержит сшивающий реагент, представляющий собой олефин с несколькими двойными связями. На выбор сшивающего реагента не налагаются специальных ограничений. Предпочтительно, чтобы сшивающий реагент представлял собой олефиновый углеводород с несколькими двойными связями. Примерами этих реагентов являются норборнадиен, 2-изопропенилнорборнен, 2-винилнорборнен, 1,3,5-гексатриен, 2-фенил-1,3-бутадиен, дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилксиллол и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода. Более предпочтительно, чтобы сшивающий реагент, представляющий собой олефин с несколькими двойными связями, был выбран из группы, включающей дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилксиллол и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода. Наиболее предпочтительными сшивающими реагентами,

представляющими собой олефин с несколькими двойными связями, являются дивинилбензол и диизопропенилбензол.

Количество сшивающего реагента, использующегося в реакционной смеси, зависит от типа применяющегося полифункционального сшивающего реагента. Например, в случае ДВБ количество ДВБ может меняться от 0,01 до 3% масс. [(где содержание в % масс. определяется с помощью соотношения $\text{ДВБ}/(\text{ИБ}+\text{ИП}+\text{ДВБ}) \cdot 100$] (ИБ - изобутилен, ИП - изопрен). Предпочтительным является диапазон от 0,05 до 1% масс., а наиболее предпочтительным - от 0,1 до 0,4% масс.

Реакционная смесь, использующаяся для получения бутильного полимера, соответствующего настоящему изобретению, дополнительно содержит реагент-переносчик цепи.

Предпочтительно, чтобы реагент-переносчик цепи являлся активным реагентом-переносчиком цепи - т.е. он должен быть способным взаимодействовать с растущей полимерной цепью, обрывать ее дальнейший рост и после этого инициировать новую полимерную цепь. Тип и количество реагента-переносчика цепи зависит от количества сшивающего реагента. При низких концентрациях сшивающего реагента можно использовать небольшие количества реагента-переносчика цепи и/или малоактивный реагент-переносчик цепи. Однако при увеличении концентрации сшивающего реагента следует увеличить концентрацию реагента-переносчика цепи и/или следует выбрать более активный реагент-переносчик цепи.

Применения малоактивного реагента-переносчика цепи следует избегать, поскольку может сильно снизиться полярность смеси растворителей, и, кроме того, способ станет неэкономичным.

Активность реагента-переносчика цепи можно определить обычным способом - см., например, J. Macromol. Sci.-Chem., A1(6) pp.995-1004 (1967) [Kennedy et al.]. Его активность характеризуется величиной, называемой константой передачи цепи. В соответствии со значениями, приведенными в указанной работе, для 1-бутена константа передачи цепи (используемая в патентах компании Еххон на ДВБ) равна 0.

Предпочтительно, чтобы реагент-переносчик цепи обладал коэффициентом передачи цепи, равным не менее примерно 10, более предпочтительно - не менее примерно 50. Неограничивающими примерами пригодных для использования реагентов-переносчиков цепи являются пиперилен, 1-метилциклопентен, 1-метилциклопентен, 2-этил-1-гексен, 2,4,4-триметил-1-пентен, инден и их смеси. Наиболее предпочтительным реагентом-переносчиком цепи является 2,4,4-триметил-1-пентен.

Количество использующегося реагента-переносчика цепи зависит от количества и типа использующегося полифункционального сшивающего реагента. В случае ДВБ и 2,4,4-триметил-1-пентена (ТМП-1) предпочтительный диапазон составляет от 0,01 до 1,4% масс. в расчете на количество использованного изобутилена (ТМП-1/ИБ.100). Более предпочтительным является диапазон от 0,05 до 0,5% масс.

Способ, соответствующий настоящему изобретению, включает взаимодействие описанной выше реакционной смеси с каталитической системой.

Предпочтительно, чтобы способ получения бутильного полимера реализовался при температуре, обычной для получения бутильных полимеров - например, в диапазоне от примерно -100 до примерно +50°C. Бутильный полимер можно получить полимеризацией в растворе или с помощью способа суспензионной полимеризации. Предпочтительно проводить полимеризацию в суспензии (способ суспензионной полимеризации) - см., например, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Volume A23; Editors Elvers et al.).

В качестве примера можно отметить, что в одном варианте осуществления способ реализуется в присутствии разбавителя - алифатического углеводорода (такого как н-гексан) - и смеси катализаторов, содержащей большое количество (от примерно 80 до примерно 99% мол.) диалкилалюминийгалогенида (например, диэтилалюминийхлорида), небольшое количество (от примерно 1 до примерно 20% мол.)

моноалкилалюминийдигалогенида (например, изобутилалюминийдихлорида) и небольшое количество (от примерно 0,01 до примерно 10 частей на млн.) хотя бы одного вещества, выбранного из группы, включающей воду, алюминоксан (например, метилалюминоксан) и их смеси.

5 Разумеется, для получения бутильного полимера, использующегося в настоящем изобретении, можно использовать другие каталитические системы, обычно применяющиеся для получения бутильных полимеров - см., например, "Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory" by Joseph Kennedy (John Wiley & Sons, Inc.®, 1975).

10 Если необходимо получить галогенированный бутильный полимер, то бутильный полимер, полученный в соответствии с указанным выше способом, можно галогенировать обычным образом. См., например, патент США US 5886106. Таким образом, галогенированный бутильный каучук можно получить или путем обработки тонкоизмельченного бутильного каучука галогенирующим реагентом, таким как хлор или
15 бром, или путем получения бромированного бутильного каучука посредством проводимого в смесителе интенсивного перемешивания предварительно полученного бутильного каучука с бромирующими реагентами, такими как N-бромсукцинимид. Альтернативно галогенированный бутильный каучук можно получить путем обработки соответствующими бромирующими реагентами раствора или дисперсии предварительно полученного
20 бутильного каучука в подходящем органическом растворителе. Более подробное описание см. в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, Volume A23; Editors Elvers et al.). Во время проведения этой процедуры степень галогенирования можно регулировать, так чтобы готовый тройной сополимер содержал предпочтительные количества галогена, указанные выше в настоящем
25 изобретении.

Бутильные каучуки можно использовать для получения вулканизированных каучукообразных продуктов. Например, полезные вулканизаты можно получить путем смешивания бутильного каучука с сажой, диоксидом кремния и/или другими известными компонентами (например, с другими наполнителями, другими добавками и т.п.) и сшивать
30 смесь обычным образом с помощью обычного вулканизирующего реагента. Аналогичным образом можно получить вулканизаты галогенированного бутильного каучука.

Варианты осуществления настоящего изобретения будут проиллюстрированы с помощью приведенных ниже Примеров, которые не следует рассматривать, как ограничивающие объем настоящего изобретения.

35 Пример 1

Этот пример является сравнительным. Все полимеры являются линейными и получены без использования ДВБ. Настоящий пример должен показать влияние молекулярной массы на реологические характеристики. Молекулярную массу регулируют путем прибавления небольших количеств реагента-переносчика цепи (2,4,4-триметил-1-пентена (ТМП-1)).

40 Проведена серия экспериментов в периодическом режиме с использованием 71,5 г изобутилена, 2,04 изопрена и 879,2 г метилхлорида, помещенных в стеклянную колбу для проведения реакции объемом 2000 мл, снабженную высокоскоростной мешалкой типа гребного винта. В первую загрузку реагент-переносчик цепи не прибавляют. В остальные загрузки прибавляют увеличивающиеся количества диизобутилена (2,4,4-триметил-1-
45 пентена (ТМП-1)), указанные в Таблице 1. Реакционную смесь охлаждают до -93°C и полимеризацию инициируют путем прибавления раствора трихлорида алюминия в метилхлориде. Через 5 мин реакцию останавливают путем прибавления 10 мл этанола. Образовавшийся полимер растворяют в гексане, стабилизируют путем прибавления Irganox-1010™ в количестве 0,2 ч на 100 ч каучука и коагулируют в горячей воде.
50 Остаточную воду и мономер удаляют путем сушки образцов на горячих вальцах при температуре 140°C. Результаты приведены в Таблице 1.

Эксперимент №	1	2	3	4	5
ТМП-1 (г)	0	0,035	0,071	0,14	0,21
AlCl ₃ (мг)	43	42	43	43	42
Эффективность катализатора [(г полимера)/(г катализатора)]	1350	1280	1360	1350	1430
Конверсия (% масс.)	79,0	73,0	79,2	78,9	81,4
Вязкость по Муни (1+8 при 125°C)	48,8	46,2	35,8	32,4	22,9
Релаксация по Муни (площадь под кривой)	761	259	117	74	22

Вязкость по Муни и релаксацию по Муни определяют при 125°C. Период релаксации устанавливали равным 8 минут. Вязкости по Муни и площади под кривыми, определенные во время релаксации, приведены в Таблице 1. Полученные результаты ясно показывают, что ТМП-1 является эффективным реагентом-переносчиком цепи. При увеличении количества ТМП-1 в загрузке от 0 до 0,21 г вязкость по Муни снижается от примерно 49 до примерно 23. Результаты также показывают, что реагент-переносчик цепи не влияет на конверсию и эффективность катализатора.

По мере увеличения вязкости по Муни увеличивается и площадь под кривой, что указывает на улучшение способности образца к релаксации или течению под напряжением. Это подтверждено динамическими механическими испытаниями. Динамические характеристики образцов определяют с помощью анализатора перерабатываемости каучука RPA 2000 производства компании Alpha Technology. Измерения проводят при 125 °C с использованием дуги 0,72° в диапазоне угловых частот 0,05-209 рад/с.

При уменьшении вязкости по Муни графики зависимостей $\log \tan \delta - \log \omega$ (Фиг.1) смещаются вниз. Точка пересечения отсутствует, и наблюдается лишь небольшое изменение наклона, обусловленное различием ММР.

На графиках зависимостей $\log \tan \delta - \log \omega$ (Фиг.2) при низких частотах обнаруживается переход в ньютоновскую область. Видно сдвиговое разжижение. При уменьшении вязкости по Муни переход от ньютоновской области к области сдвигового разжижения смещается в сторону более высоких частот.

Пример 2

В этом Примере показано, каким образом можно увеличить растворимость сшитого с помощью ДВБ полимера посредством прибавления активных реагентов-переносчиков цепи к полимеризуемой смеси и все же получить полимеры, обладающие достаточно высокой вязкостью.

Проведена серия экспериментов в периодическом режиме с использованием 146,6 г изобутилена, 4,15 изопрена, 4,20 г ДВБ (чистота 81% масс.) и 879,2 г метилхлорида, помещенных в стеклянную колбу для проведения реакции объемом 2000 мл, снабженную высокоскоростной мешалкой типа гребного винта. ДВБ, использующийся в этом Примере (и последующих Примерах), является смесью дивинилбензола и этилвинилбензола. Показано, что смесь содержит 57% масс. мета-дивинилбензола (м-ДВБ), 24% масс. п-дивинилбензола (п-ДВБ), 9,9% масс. мета-этилвинилбензола и 9,1% масс. п-этилвинилбензола. В первую загрузку реагент-переносчик цепи не прибавляют. В остальные загрузки прибавляют увеличивающиеся количества диизобутилена (2,4,4-триметил-1-пентена (ТМП-1)), указанные в Таблице. Реакционную смесь охлаждают до -92°C и полимеризацию инициируют путем прибавления 15 мл насыщенного раствора трихлорида алюминия в метилхлориде. Через 4 минут реакцию останавливают путем прибавления 10 мл этанола.

Таблица 2							
Эксперимент №	6	7	8	9	10	11	Контроль (без ДВБ)
ТМП-1 (г)	0	0,20	0,40	0,81	1,63	2,05	-
Конверсия (% масс.)	94,1	82,8	79,4	70,6	78,3	82,0	80,9
Растворимость (% масс.)	27	28,7	39,5	68,7	75,6	100	100
Вязкость по Муни (1+8 при 125°C)	43,6	44,1	40,5	47,5	26,4	17,6	36,5
Релаксация по Муни (площадь под кривой)	3150	3620	2840	3580	1420	915	1090

Образовавшийся полимер растворяют в гексане, стабилизируют путем прибавления Irganox-1010™ в количестве 0,2 частей на 100 частей каучука и коагулируют в горячей воде. Остаточную воду и мономер удаляют путем сушки образцов на горячих вальцах при температуре 140°C.

В этих экспериментах количество м-ДВБ и п-ДВБ составляет 2,20% масс. В соответствии с предшествующим уровнем техники (Welch №2) при этой концентрации ДВБ должен получиться в основном нерастворимый сополимер. И действительно, в случае, когда не прибавляют реагент-переносчик цепи, растворимость является низкой: всего 27% масс.

Однако при добавлении активного реагента-переносчика цепи растворимость увеличивается от 27 до 100% масс.

Вязкость по Муни образцов полимеров, полученных в этом Примере, снижается от примерно 44 до примерно 18 при одновременном увеличении растворимости. Однако даже при наибольшей концентрации реагента-переносчика цепи получается эластичный материал, который пригоден для приготовления смесей и вулканизации.

Определены динамические характеристики образцов и результаты приведены в Таблице 1. Влияние увеличения количества реагента-переносчика цепи на динамические характеристики образовавшегося полимера показано на Фиг.3 и 4. В целях сопоставления на этих чертежах также приведены данные для контрольного образца, полученного без добавления ДВБ или диметоксифталата (DMP). Изменения динамических характеристик являются чрезвычайно значительными. Для всех образцов $\tan \delta$ не зависит от частоты. По мере увеличения количества реагента-переносчика цепи увеличивается значение $\tan \delta$. При большом содержании геля (когда растворимость равна 27%) значение $\tan \delta$ при всех частотах меньше, чем значение $\tan \delta$ для контрольного образца. При увеличении растворимости увеличивается $\tan \delta$, и кривая пересекается с кривой $\tan \delta$ для образца линейного полимера. При очень низких частотах значения $\tan \delta$ для всех образцов меньше, чем для контрольного линейного полимера. Наиболее важно то, что два образца (образцы 5 и 6), которые обладают значительно меньшими вязкостями по Муни (26,4 и 17,6), чем образец контрольного линейного полимера (вязкость по Муни равна 36,5), также обладают значениями $\tan \delta$, меньшими, чем у контрольного образца. На основании этих результатов ожидается значительное уменьшение текучести на холоду.

Если не ограничиваться какой-либо конкретной теорией или принципом, то можно полагать, что независимость значения $\tan \delta$ от частоты обеспечивается путем получения эластомера, который близок к своей точке гелеобразования. Полимер в своей точке гелеобразования находится в переходном состоянии между жидкостью и твердым веществом. (H.H.Winter: "Gel Point", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume, John Wiley & Sons, p.343). Молекулярно-массовое распределение для такого полимера является очень широким, и в нем содержатся молекулы в диапазоне от наименьших непрореагировавших олигомеров до бесконечного кластера. Теория предсказывает, что тангенс потерь ($\tan \delta = G''/G'$) полимера в его точке гелеобразования не зависит от частоты, при которой проводится динамическое испытание.

Дополнительной важной особенностью образцов, модифицированных с помощью ДВБ, является то, что для их комплексной вязкости не обнаруживается перехода к ньютоновской области при низких частотах. Представляется, что их свойства во всем диапазоне частот описываются степенной зависимостью. При частотах, превышающих примерно 10 рад/с, все образцы обладают меньшей комплексной вязкостью. С другой стороны, при низких частотах они обладают большей комплексной вязкостью, чем контрольный образец, что указывает на более значительное сопротивление текучести на холоду.

В соответствии с правилом Кокса-Мерца значения комплексной вязкости, полученные с помощью динамических испытаний, можно использовать для предсказания кажущейся вязкости образца при течении через капилляр (W.P.Cox and E.H.Merz: J. Polymer Sci., Vol.28, p.619 (1958)). Правило Кокса-Мерца устанавливает, что при данной угловой

частоте комплексная вязкость равна кажущейся вязкости, измеренной в капиллярном вискозиметре при постоянной скорости сдвига. Совсем недавно это было подтверждено при изменении вязкости различных эластомеров с помощью приборов RPA (Rubber Process Analyser) и MPT (Monsanto Processability Tester) (J.S.Dick: Comparison of shear thinning behaviour of different elastomers using capillary and rotorless shear rheometry, Paper №50, ACS Rubber Division Meeting Dallas, Texas, April 4-6, 2000).

Для того, чтобы с помощью независимого метода изучить, в какой степени эти образцы обладают сопротивлением текучести на холоду, для этих образцов также исследована релаксация напряжения по Муни. Выбранное время релаксации равно 8 минут. Для сопоставления образцов использовали значения площади под кривой зависимости крутящего момента от времени. Результаты приведены в Таблице 2. Для всех образцов, модифицированных с помощью ДВБ, за исключением одного, обладающего низким значением вязкости по Муни (вязкость по Муни равна 17,6), площади под кривой являются более значительными, чем для линейного контрольного образца этого Примера, а также для всех линейных образцов, изготовленных в Примере 1. Даже для образца с вязкостью по Муни, равной 17,6, площадь под кривой очень близка к площади для линейного контрольного образца. Большее значение площади под кривой указывает на более значительное сопротивление текучести при низких скоростях сдвига, т.е. текучести на холоду.

Пример 3

В этом примере показано влияние различной степени разветвления на динамические свойства.

Проведена серия экспериментов в периодическом режиме с использованием 71,5 г изобутилена, 2,04 изопрена и 1008 г метилхлорида, помещенных в стеклянную колбу для проведения реакции объемом 2000 мл, снабженную высокоскоростной мешалкой типа гребного винта. Количества ДВБ и ТМП-1, прибавленных в реакционную смесь, указаны в Таблице 2. Реакционную смесь охлаждают до -92°C и полимеризацию инициируют путем прибавления раствора трихлорида алюминия в метилхлориде концентрации примерно 0,30% масс. Через 8 минут реакцию останавливают путем прибавления 10 мл этанола. Экспериментальные данные приведены в Таблице 3.

Таблица 3							
Эксперимент №	12	13	14	15	16	17	18
ДВБ (г)	1,37	1,10	0,82	0,55	0,27	0	0
ТМП-1 (г)	0,99	0,79	0,59	0,40	0,20	0	0,07
AlCl_3 (мг)	50	48	47	37	36	47	43
Эффективность катализатора [(г полимера)/(г катализатора)]	1140	1120	1250	1610	1650	1280	1360
Конверсия (% масс.)	75,4	71,4	78,6	79,9	80,5	81,5	79,2
Растворимость (% масс.)	102,0	101,0	101,0	101,0	101,0	100	100
Вязкость по Муни (1+8 при 125°C)	20,2	29,7	34,5	36,8	45,8	51,3	35,8
Релаксация по Муни (площадь под кривой)	670	1190	1590	1510	1680	1090	117

В дополнение к образцам, модифицированным с помощью ДВБ, также приготовлены два контрольных образца, не содержащих ДВБ. Все образцы были полностью растворимы в гексане. Результаты измерения вязкости по Муни и релаксации по Муни ясно показывают, что образцы, модифицированные с помощью ДВБ, могут обладать существенно более значительным сопротивлением текучести на холоду, чем линейные образцы. Только для обладающего очень низкой молекулярной массой образца, модифицированного с помощью ДВБ (вязкость по Муни равна 20,2), площадь под кривой релаксации меньше, чем для линейного образца со значительно большей молекулярной массой (вязкость по Муни равна 51,3).

На Фиг.5 и 6 приведены результаты динамических испытаний. Обнаружено, что при низких частотах (1 рад/с или ниже) значение $\tan \delta$ у образцов, модифицированных с помощью ДВБ, меньше, чем у линейных образцов. Это подтверждает результаты, полученные при исследовании релаксации по Муни, т.е. то, что они обладают более

значительным сопротивлением текучести на холоду, чем линейные образцы.

Для всех образцов, модифицированных с помощью ДВБ, обнаруживается точка пересечения с кривыми $\tan \delta$ - частота для двух контрольных образцов. При частотах выше примерно 1 рад/с все образцы, модифицированные с помощью ДВБ, обладают более значительными значениями $\tan \delta$. Это показывает, что при более высоких скоростях сдвига эти образцы будут менее эластичными. Меньшая эластичность при высоких скоростях сдвига предпочтительна для получения материалов, которые обладают меньшей эластической восстанавливаемостью или меньше разбухают при выходе из мундштука экструдера.

Пример 4

В этом примере образцы готовят с использованием низкой и постоянной концентрации ДВБ, а для получения образцов, обладающих одинаковыми степенями разветвления, но различной вязкостью по Муни, меняют концентрацию диизобутилена. Условия проведения экспериментов являются такими же, как и в предыдущих Примерах. Экспериментальные данные приведены в Таблице 4.

Таблица 4					
Эксперимент №	19	20	21	22	23
ДВБ (г)	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
ТМП-1 (г)	0,14	0,21	0,28	0,35	0,43
AlCl ₃ (мг)	71	60	72	68	71
Эффективность катализатора [(г полимера)/(г катализатора)]	880	1020	870	960	860
Конверсия (% масс.)	84,1	82,4	84,1	87,7	82,2
Растворимость (% масс.)	100	100	100	100	100
Вязкость по Муни (1+8 при 125°C)	51,9	36,9	28,1	19,1	16,6
Релаксация по Муни (площадь под кривой)	2478	1319	609	95	30

По данным исследования релаксации по Муни образцы, полученные при такой низкой концентрации ДВБ, все же обладают более значительным сопротивлением текучести на холоду, чем линейные образцы с такой же или большей вязкостью по Муни. Например, для образца этого примера с вязкостью по Муни, равной 28,1 (эксперимент №21), площадь под кривой равна 609. В отличие от этого для линейных образцов Примера 1 с вязкостями по Муни, равными 32,4, 35,8 и даже 46,2, площади под кривой меньше (см. Таблицу 1).

Образцы Примера 4, а также линейные образцы, перечисленные в Примере 1, смешивают с сажей N660 в количестве 60 частей на 100 частей полимера и определяют характеристики смешивания и оценивают влияние наполнителя на реологические характеристики. Данные, полученные в этой серии исследований, приведены ниже в Таблицах 5 и 6.

Таблица 5 Некоторые характеристики линейных смешанных образцов					
Эксперимент №	1	2	3	4	5
Вязкость по Муни (1+8 при 125°C)	48,8	46,2	35,8	32,4	22,9
Максимальная температура во время перемешивания (°C)	81,3	85,6	79,7	81,3	79,5
Максимальный крутящий момент	34,3	34,2	33,3	30,6	30,8
Сумма крутящих моментов	5040	6390	5080	5460	5200
Разбухание экструдированного потока во время обработки (1000 1/с, 1/D=1)	104,5	85,8	83,8	76,2	63,7
Релаксированное разбухание экструдированного потока (1000 1/с, 1/D=1)	122,3	101,4	100	85,1	71,6
Вязкость при 1000 1/с (кПа.с)	3,48	2,84	2,65	2,31	1,84
Текучесть на холоду, определенная с по мощью ДЕФО (остаточная высота через 30 мин (мм))	11,7	11,3	10,9	10,7	10,5

Таблица 6 Некоторые характеристики линейных смешанных образцов, модифицированных с помощью ДВБ					
Эксперимент №	19	20	21	22	23
Вязкость по Муни (1+8 при 125°C)	51,9	36,9	28,1	19,1	16,6
Максимальная температура во время перемешивания (°C)	88,9	85,2	84	80,3	78,7
Максимальный крутящий момент	39	40,9	36,2	36,1	37,4

Сумма крутящих моментов	7510	6600	6360	5660	5640
Разбухание экструдированного потока во время обработки (1000 1/с, 1/D=1)	80,8	74,2	68,1	64,8	55,9
Релаксированное разбухание экструдированного потока (1000 1/с, 1/D=1)	92,2	89,2	79,2	77,7	67,2
Вязкость при 1000 1/с (кПа·с)	3,17	2,68	2,39	2,12	1,86
Текучесть на холоду, определенная с помощью ДЕФО (остаточная высота через 30 мин (мм))	11,9	11,3	10,8	10,2	9,6

5

Как можно видеть из приведенных выше Таблиц, характеристики смешивания образцов, модифицированных с помощью ДВБ, улучшаются. При близких или даже более низких вязкостях по Муни для необработанного полимера они характеризуются более значительным крутящим моментом. На кривых крутящих моментов обнаруживается четкий второй максимум (см. Фиг.7). Это является свидетельством улучшенного диспергирования наполнителя. Известно, что бутильный каучук плохо смешивается с сажей. У него не обнаруживается четкого второго пика на кривой крутящего момента.

10

Способность смешанных образцов релаксировать под напряжением исследована с использованием программы релаксации под напряжением прибора RPA 2000 (Rubber Process Analyser). Во время этого исследования путем быстрого передвижения нижнего мундштука экструдера образец подвергают постоянной деформации и на верхнем мундштуке измеряют напряжение в зависимости от времени. Это измерение по сути аналогично измерению релаксации по Муни. Поэтому напряжения, регистрируемые в течение более длительного времени, можно использовать для определения сопротивления текучести на холоду для образца. Более значительное остаточное напряжение указывает на более значительное сопротивление текучести на холоду. В качестве характеристики сопротивления текучести на холоду для образца выбрано остаточное напряжение через 2 минут.

20

Начальная скорость затухания напряжения позволяет определить способность образца к релаксации при воздействии большого напряжения в течение очень короткого периода времени. Примером такой ситуации является экструзия каучука или содержащей его смеси через короткий и узкий мундштук при высокой скорости сдвига. Когда каучук поступает в мундштук, он подвергается сильной деформации в течение короткого промежутка времени. Начальное напряжение, зарегистрированное вскоре после возникновения деформации, можно использовать для описания разбухания экструдированного потока образца. Меньшее значение начального напряжения означает, что после выхода из мундштука образец будет разбухать в меньшей степени. Для описания поведения образцов выбраны начальный наклон кривой зависимости логарифма напряжения от логарифма времени в диапазоне 0,1-1 с и напряжение, зарегистрированное через 1 с.

25

30

Релаксацию напряжения смесей, перечисленных в Таблицах 5 и 6, определяют при 125 °С. Создаваемая деформация составляет 100%. На Фиг.8 представлено остаточное напряжение через 2 минут в зависимости от начального наклона. На Фиг.9 представлено остаточное напряжение через 2 мин в зависимости напряжения, зарегистрированного через 1 с. Данные, приведенные на этих чертежах, ясно демонстрируют различия между разветвленными и линейными образцами и свидетельствуют о превосходных характеристиках разветвленных образцов. В частности, при одинаковом остаточном напряжении через 2 минут их начальная релаксация происходит быстрее, а начальное напряжение является менее значительным. С другой стороны, при одинаковом начальном наклоне или начальном напряжении их остаточное напряжение через более длительное время является более значительным.

35

40

45

Разбухание экструдированного потока для смешанных образцов, перечисленных в Таблицах 5 и 6, определяют с помощью капиллярного вискозиметра (Monsanto Processability Tester (MPT)). Измерения проводят при 125°C с использованием скорости сдвига, равной 1000 1/с, и мундштука с отношением L/D (длина/диаметр), равным 1/1. Результаты приведены в Таблицах 5 и 6. Они ясно показывают, что при одинаковой вязкости по Муни для необработанных образцов разветвленные образцы обладают меньшим разбуханием экструдированного потока во время обработки или релаксированным разбуханием экструдированного потока. В частности, смесь, изготовленная с

50

использованием линейного образца с вязкостью по Муни, равной 48,8, обладает разбуханием экструдированного потока во время обработки, равным 105,4%, и релаксированным разбуханием экструдированного потока, равным 122,3%. В отличие от этого, смесь, изготовленная с использованием разветвленного образца с вязкостью по Муни, равной 51,9, обладает разбуханием экструдированного потока во время обработки, равным лишь 80,8%, и релаксированным разбуханием экструдированного потока, равным лишь 92,2%.

Фиг.10-13 представлены для того, чтобы проиллюстрировать возможность использования значений, определенных при исследовании релаксации напряжения, для описания характеристик перерабатываемости образцов. На Фиг.10 показано, что имеется сильная корреляция между разбуханием экструдированного потока во время обработки и начальным напряжением, и эта корреляция не зависит от структуры полимера. На Фиг.11 показано, что имеется сильная корреляция между релаксированным разбуханием экструдированного потока и начальным напряжением, и эта корреляция не зависит от структуры полимера. На Фиг.12 показано, что имеется сильная корреляция между кажущейся вязкостью и начальным наклоном кривой релаксации напряжения, и эта корреляция не зависит от структуры полимера. На Фиг.13 показано, что имеется сильная корреляция между площадью под кривой, определенной при исследовании релаксации по Муни для необработанных полимеров, и остаточным напряжением, определенным при исследовании релаксации напряжения, и эта корреляция не зависит от структуры полимера.

Характеристики текучести на холоду для смешанных образцов определяют с использованием так называемых деформационных измерений (ДЕФО). Измерения выполняют с использованием полученного компрессионным формованием диска диаметром 30 мм и высотой 13 мм. К этому диску прилагают нагрузку (8 Н) и измеряют зависимость высоты диска от времени. Для образцов, обладающих более значительным сопротивлением текучести на холоду, исходная высота сократится в меньшей степени. В Таблицах 5 и 6 приведена остаточная высота образцов. По этим данным остаточная высота разветвленных образцов больше, чем у линейного образца с близкой вязкостью по Муни. В частности, остаточная высота разветвленного образца с вязкостью по Муни, равной 36,9, равна 11,3 мм. В отличие от этого, остаточная высота линейного образца с вязкостью по Муни, равной 35,8, равна 10,9 мм. Только обладающий существенно большей вязкостью по Муни линейный образец (вязкость по Муни равна 46,2) обнаруживает сопротивление текучести на холоду, такое же, как разветвленный образец с вязкостью по Муни, равной 36,9.

Пример 5

В этом примере показано, что набор улучшенных характеристик может быть обеспечен и при непрерывной полимеризации.

В реактор непрерывного действия со скоростью 170 кг/мин подают материал, содержащий 71,2% масс. метилхлорида, 28% масс. изобутилена и 0,8% масс. изопрена. К этому материалу прибавляют ДВБ (чистота 63%) и ТМП-1 (чистота 76%) со скоростью, указанной в Таблице 7. Полимеризацию инициируют путем прибавления 0,1% масс. раствора $AlCl_3$ в метилхлориде. Полимеризацию проводят при $-95^\circ C$. Дополнительные условия проведения эксперимента указаны в Таблице 7.

Таблица 7		
Эксперимент №	24	25
ДВБ (г/мин)	65	195
ТМП-1 (г/мин)	20	42
Раствор $AlCl_3$ (кг/ч)	15	15
Конверсия (% масс.)	87	89
Растворимость (мас.%)	100	100

В Таблице 8 приведены значения вязкости по Муни и площади под кривой релаксации по Муни для этих образцов. Для сравнения в Таблице 8 приведены результаты исследования

линейного контрольного образца с такой же вязкостью по Муни. Этот образец также получен с помощью непрерывной полимеризации. Однако загружаемый мономер не содержит ни ДВБ, ни ТМП-1. Для образцов, полученных с использованием ДВБ и ТМП-1, более значительная площадь под кривой релаксации ясно свидетельствует о повышенном сопротивлении текучести на холоду.

Динамические испытания подтвердили, что и при непрерывной полимеризации успешно проведено целенаправленное изменение реологических характеристик. На Фиг.14 приведены результаты измерений, проведенных при 125°C с использованием дуги 0,72° в диапазоне угловых частот 0,05-209 рад/с. По этим данным для образцов, модифицированных с помощью ДВБ, при низких частотах значения $\tan \delta$ меньше, чем для линейного образца. С другой стороны, при высоких частотах они больше, и ясно видна точка пересечения.

		Таблица 8		
Эксперимент №		24	25	Контроль
Вязкость по Муни (1+8 при 125°C)		36,2	35,6	36,0
Релаксация по Муни (площадь под кривой)		350	890	220
Разбухание экструдированного потока во время обработки (1000 1/с, L/D=1)		63	63	68
Релаксированное разбухание экструдированного потока (1000 1/с, L/D=1)		67	70	70
Вязкость при 1000 1/с (кПа.с)				
Текучесть на холоду, определенная с помощью ДЕФО (остаточная высота через 30 мин (мм))		10,8	11,2	10,4

Эти два образца Примера 5, а также линейный контрольный образец смешивают с сажей N660 в количестве 60 частей на 100 частей полимера. Исследования с помощью MPT и изучение течения на холоду с помощью ДЕФО подтверждают, что образцы, полученные с использованием ДВБ и ТМП-1, обладают улучшенным сочетанием характеристик перерабатываемости. На их увеличенное сопротивление текучести на холоду указывают увеличенные значения остаточной высоты. В соответствии с данными исследований с помощью MPT это увеличенное сопротивление текучести на холоду не является результатом усиления разбухания экструдированного потока. В действительности разбухание экструдированного потока во время обработки и релаксированное разбухание образцов, модифицированных с помощью ДВБ, являются менее значительными.

Хотя настоящее изобретение описано с использованием предпочтительных и специально подобранных вариантов осуществления, разумеется, специалистам в данной области техники должно быть понятно, что без отклонения от сущности и объема настоящего изобретения в эти предпочтительные и приведенные в качестве примера варианты осуществления можно внести различные изменения.

Все публикации, патенты и заявки на патенты, указанные в настоящем изобретении, включены в настоящее изобретение для ссылки в такой степени, как если бы для каждой отдельной публикации, патента или заявки на патент было определено и индивидуально указано о таком включении.

Формула изобретения

1. Бутильный полимер, обладающий улучшенной перерабатываемостью, полученный из реакционной смеси, содержащей

а) смесь мономеров, включающую мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, или β -пинен;

б) сшивающий реагент, представляющий собой олефиновый углеводород с несколькими двойными связями, выбранный из группы, включающей норборнадиен, 2-изопропенилнорборнен, 2-винил-норборнен, 1,3,5-гексатриен, 2-фенил-1,3-бутадиен, дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилксилон и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода;

в) реагент-переносчик цепи.

2. Бутильный полимер по п.1, в котором мономерный моноолефин, содержащий 4-7

атомов углерода, выбран из группы, включающей изобутилен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 4-метил-1-пентен и их смеси.

3. Бутильный полимер по п.2, в котором мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, включает изобутилен.

5 4. Бутильный полимер по любому из пп.1-3, в котором мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, выбран из группы, включающей изопрен, бутадиен, 2-метил-бутадиен, 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, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилциклопентадиен, циклогексадиен, 1-винилциклогексадиен и их смеси.

10 5. Бутильный полимер по п.4, в котором мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, включает изопрен.

6. Бутильный полимер по любому из пп.1-5, в котором смесь мономеров включает от примерно 80 до примерно 99 мас.% мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1,0 до примерно 20 мас.% мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена.

7. Бутильный полимер по п.6, в котором смесь мономеров включает от примерно 85 до примерно 99 мас.% мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1,0 до примерно 15 мас.% мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена.

8. Бутильный полимер по п.7, в котором смесь мономеров включает от примерно 95 до примерно 99 мас.% мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1 до примерно 5,0 мас.% мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена.

25 9. Бутильный полимер по п.1, в котором сшивающий реагент выбран из группы, включающей дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилсилол и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода.

10. Бутильный полимер по п.9, в котором в качестве сшивающего реагента содержит дивинилбензол.

30 11. Бутильный полимер по любому из пп.1-10, в котором сшивающий реагент содержится в реакционной смеси в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,01 до примерно 3 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

35 12. Бутильный полимер по п.11, в котором сшивающий реагент содержится в реакционной смеси в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 1,0 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-10 атомов углерода.

40 13. Бутильный полимер по п.12, в котором сшивающий реагент содержится в реакционной смеси в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,4 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

14. Бутильный полимер по любому из пп.1-13, в котором реагент-переносчик цепи выбран из группы, включающей пиперилен, 1-метилциклогептен, 1-метилциклопентен, 2-этил-1-гексен, 2,4,4-триметил-1-пентен, инден и их смеси.

45 15. Бутильный полимер по п.14, в котором реагент-переносчик цепи включает 2,4,4-триметил-1-пентен.

50 16. Бутильный полимер по любому из пп.1-15, в котором реагент-переносчик цепи содержится в реакционной смеси в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,01 до примерно 2,0 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

17. Бутильный полимер по п.16, в котором реагент-переносчик цепи содержится в реакционной смеси в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,01 до примерно 1,4 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного

моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

18. Бутильный полимер по п.17, в котором реагент-переносчик цепи содержится в реакционной смеси в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 0,5 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

19. Способ получения бутильного полимера, обладающего улучшенной перерабатываемостью, включающий взаимодействие смеси мономеров, включающей мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, и мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, со сшивающим реагентом, представляющим собой олефиновый углеводород с несколькими двойными связями, выбранный из группы, включающей норборнадиен, 2-изопропенилнорборнен, 2-винилнорборнен, 1,3,5-гексатриен, 2-фенил-1,3-бутадиен, дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилксиллол и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода, и реагентом-переносчиком цепи в присутствии каталитической системы.

20. Способ по п.19, в котором мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, выбран из группы, включающей изобутилен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 4-метил-1-пентен и их смеси.

21. Способ по п.20, в котором мономерный моноолефин, содержащий 4-7 атомов углерода, включает изобутилен.

22. Способ по любому из пп.19-21, в котором мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, выбран из группы, включающей изопрен, бутадиен, 2-метилбутадиен, 2,4-диметилбутадиен, пиперилен, 3-метил-1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-неопентил-бутадиен, 2-метил-1,5-гексадиен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен, 2-метил-1,4-пентадиен, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилциклопентадиен, циклогексадиен, 1-винилциклогексадиен и их смеси.

23. Способ по п.22, в котором мономерный олефин с несколькими двойными связями, содержащий 4-14 атомов углерода, включает изопрен.

24. Способ по любому из пп.19-23, в котором смесь мономеров включает от примерно 80 до примерно 99 мас.% мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1,0 до примерно 20 мас.% мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена.

25. Способ по п.24, в котором смесь мономеров включает от примерно 85 до примерно 99 мас.% мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1,0 до примерно 15 мас.% мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена.

26. Способ по п.25, в котором смесь мономеров включает от примерно 95 до примерно 99 мас.% мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода, и от примерно 1 до примерно 5,0 мас.% мономерного олефина с несколькими двойными связями, содержащего 4-14 атомов углерода, или β -пинена.

27. Способ по п.19, в котором сшивающий реагент с несколькими двойными связями выбран из группы, включающей дивинилбензол, диизопропенилбензол, дивинилтолуол, дивинилксиллол и их алкилзамещенные производные, содержащие 1-20 атомов углерода.

28. Способ по любому из пп.19-26, в котором сшивающий реагент включает дивинилбензол.

29. Способ по любому из пп.19-26, в котором сшивающий реагент используют в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,01 до примерно 3 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

30. Способ по п.29, в котором сшивающий реагент используют в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 1,0 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

31. Способ по п.30, в котором сшивающий реагент используют в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,4 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

5 32. Способ по любому из пп.19-26, в котором реагент-переносчик цепи выбран из группы, включающей пиперилден, 1-метилциклопентен, 1-метилциклопентен, 2-этил-1-гексен, 2,4,4-триметил-1-пентен, инден и их смеси.

33. Способ по любому из пп.19-26, отличающийся тем, что реагент-переносчик цепи включает 2,4,4-триметил-1-пентен.

10 34. Способ по любому из пп.19-26, в котором реагент-переносчик цепи используют в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,01 до примерно 2,0 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

15 35. Способ по п.34, в котором реагент-переносчик цепи используют в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 1,4 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

20 36. Способ по п.35, в котором реагент-переносчик цепи используют в количестве, находящемся в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,5 мас.% в расчете на находящееся в смеси мономеров количество мономерного моноолефина, содержащего 4-7 атомов углерода.

25

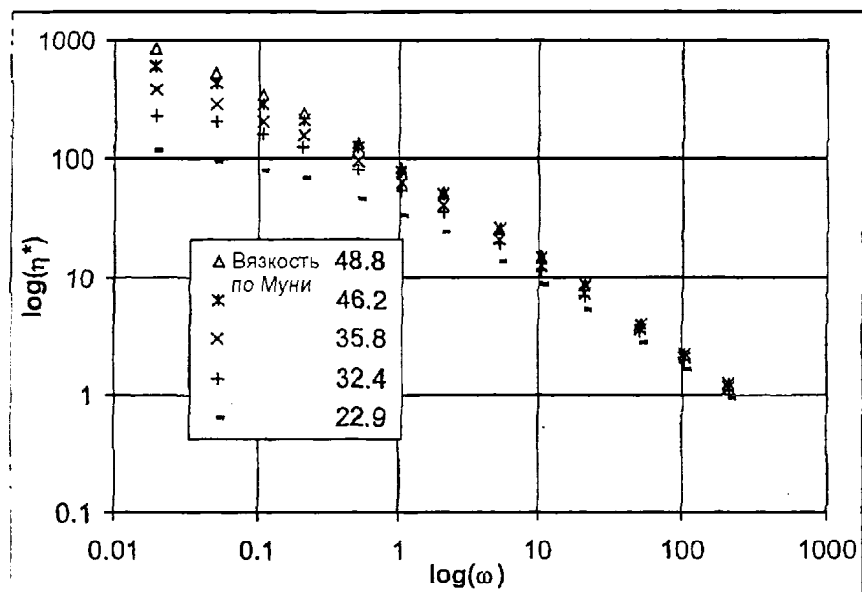
30

35

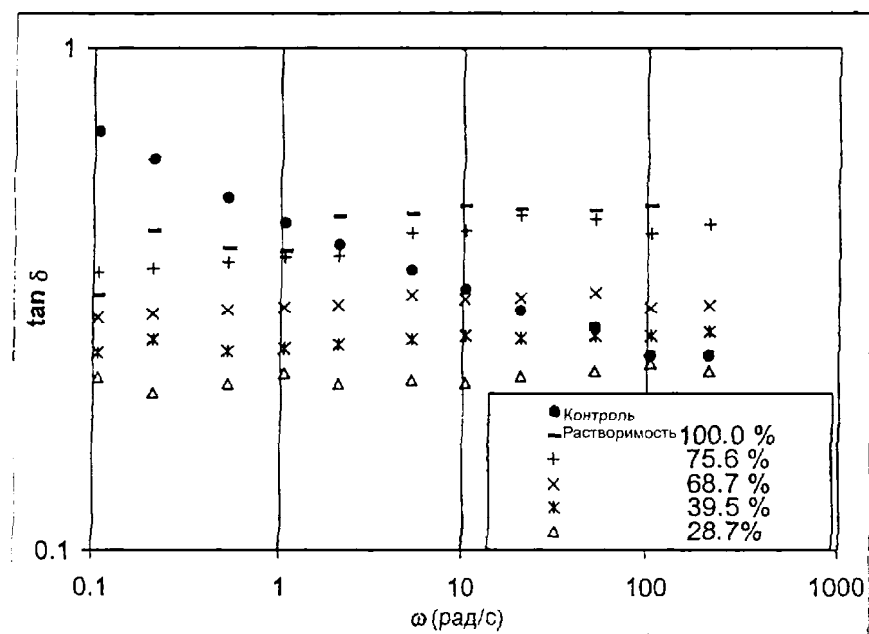
40

45

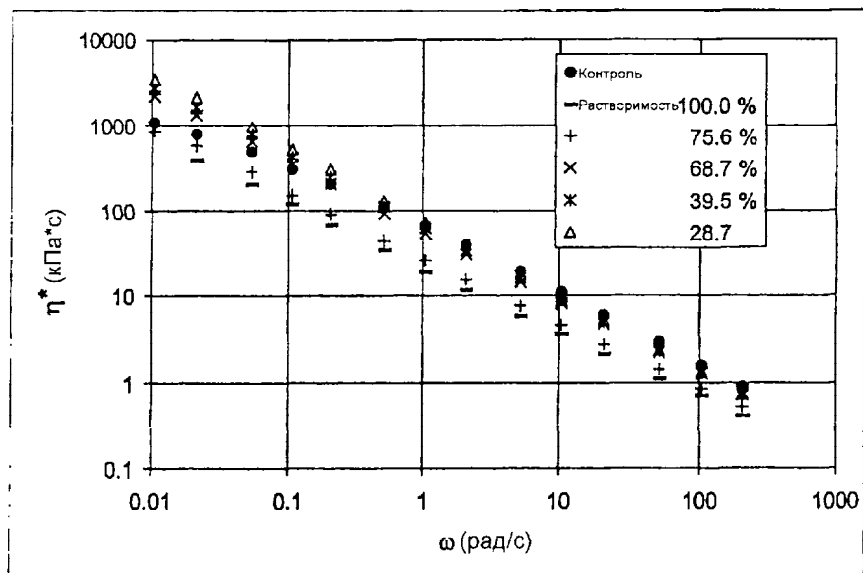
50



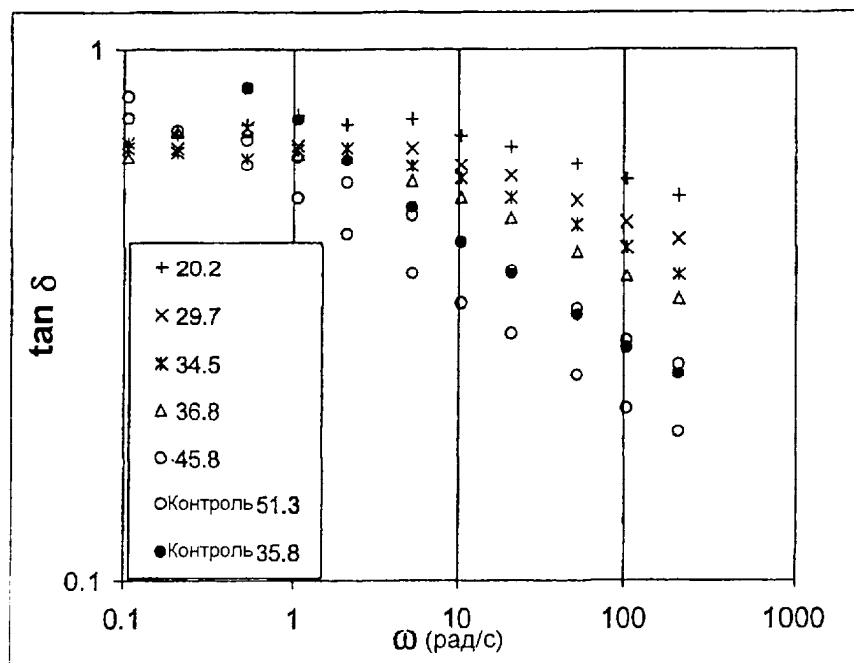
Фиг. 2



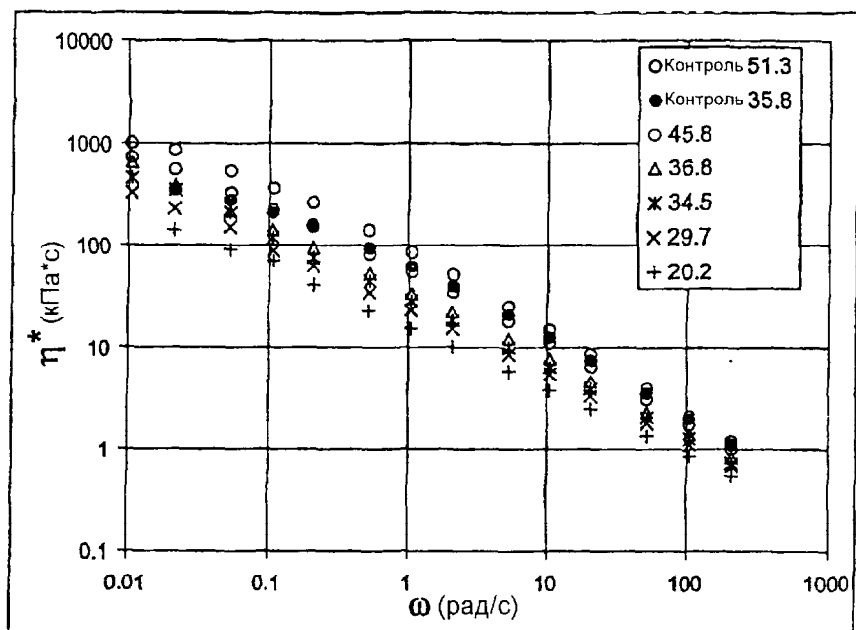
Фиг. 3



Фиг. 4

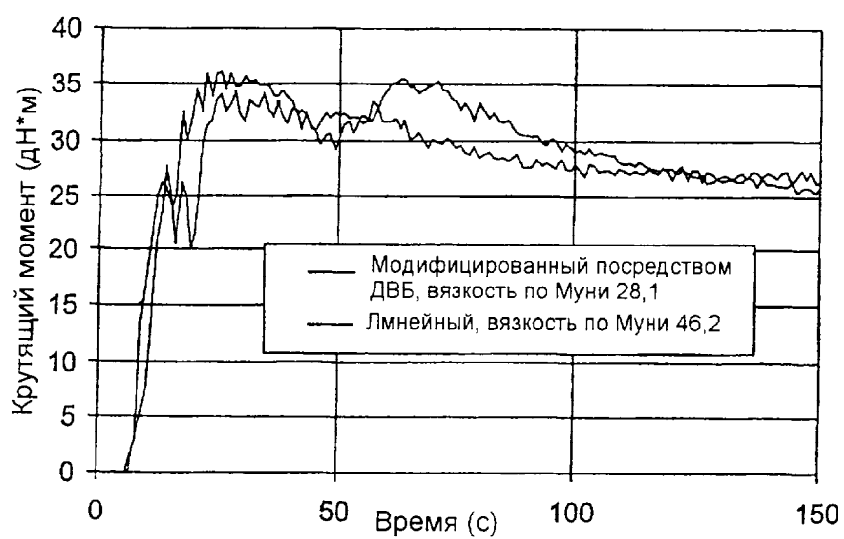


Фиг. 5



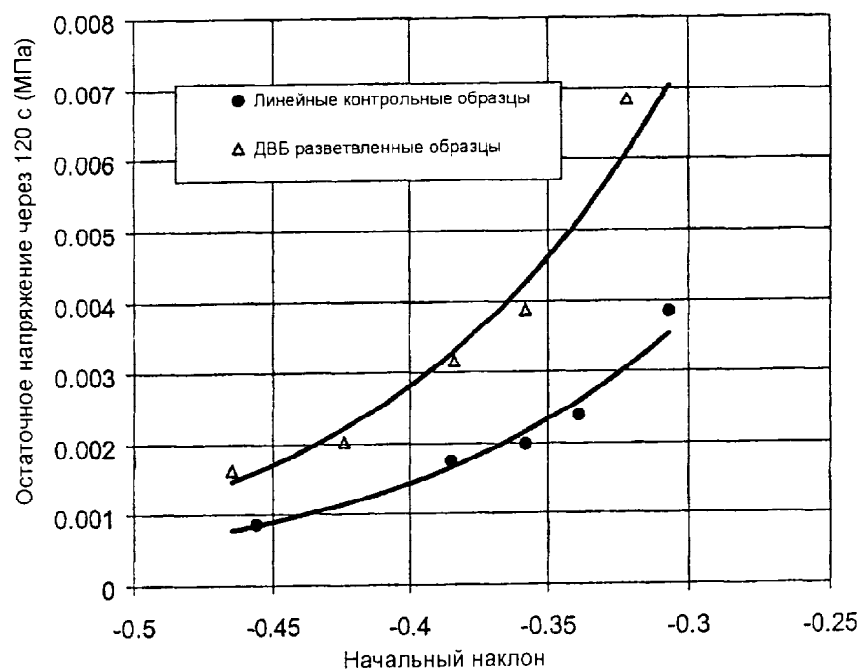
Фиг. 6

Развитие крутящего момента во время смешивания



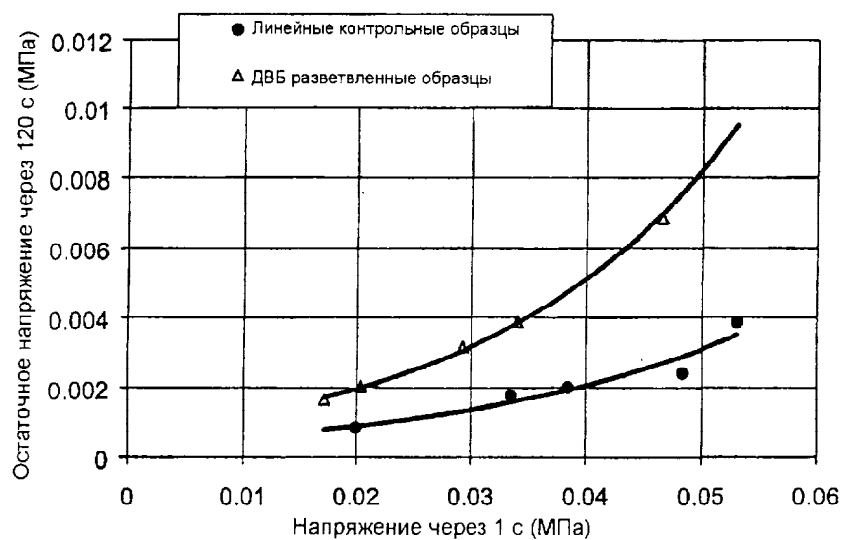
Фиг. 7

Исследование релаксации напряжения с помощью RPA



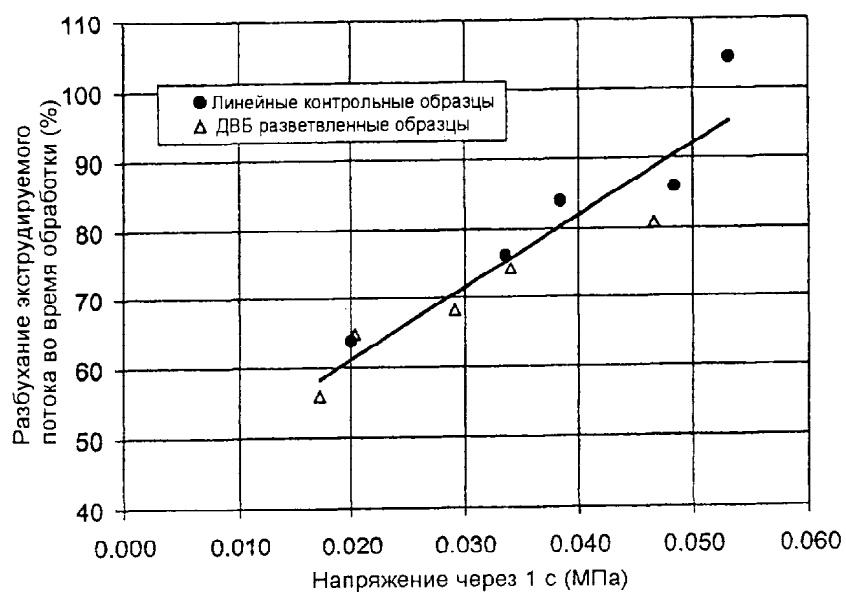
Фиг. 8

Исследование релаксации напряжения с помощью RPA



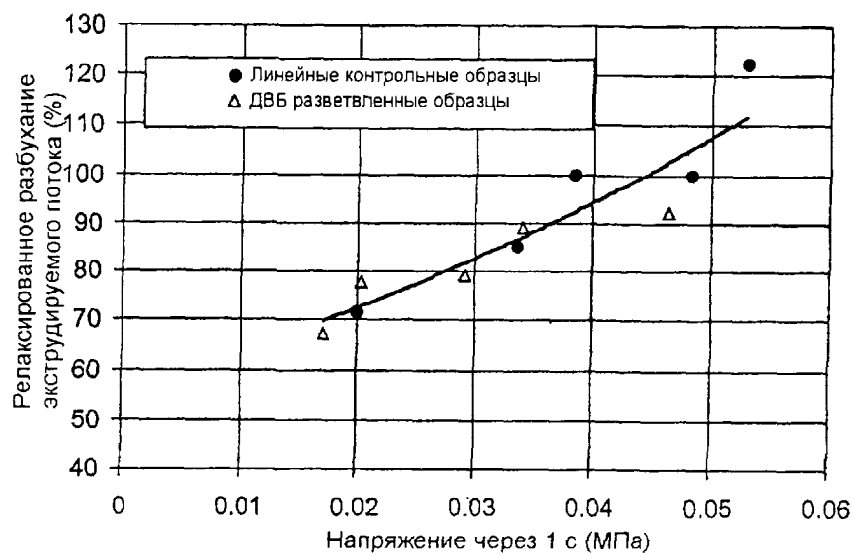
Фиг. 9

Исследование с помощью МРТ зависимости разбухания
экструдированного потока во время обработки ($L/D = 1/1$,
1000 1/с) от остаточного напряжения через 1 с



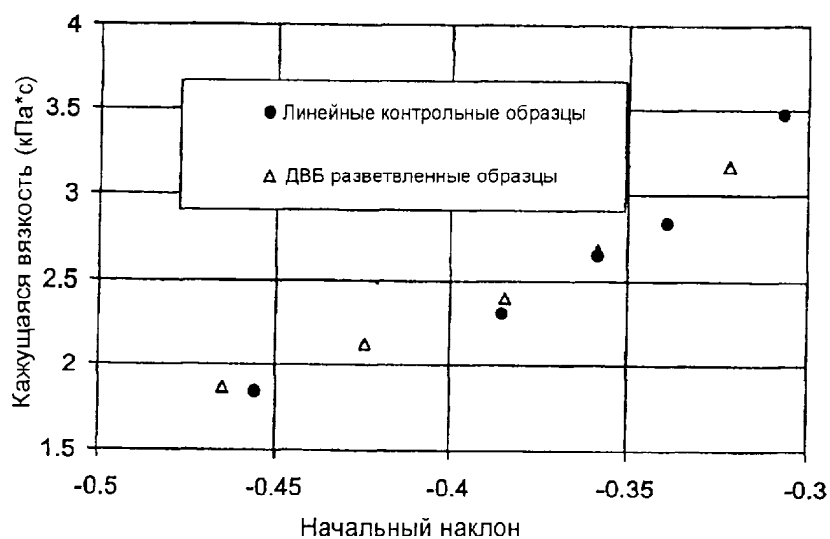
Фиг. 10

Исследование с помощью МРТ зависимости релаксиро-
ванного разбухания экструдированного потока ($L/D = 1/1$,
1000 1/с) от остаточного напряжения через 1 с



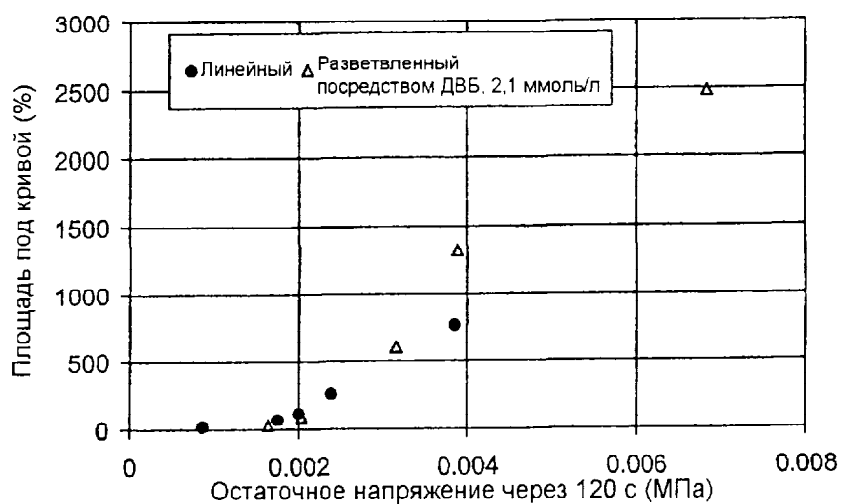
Фиг. 11

Зависимость кажущейся вязкости (MPT 1000 1/с, L/D = 1/1)
от начального наклона (исследование релаксации напря-
жения с помощью RPA)

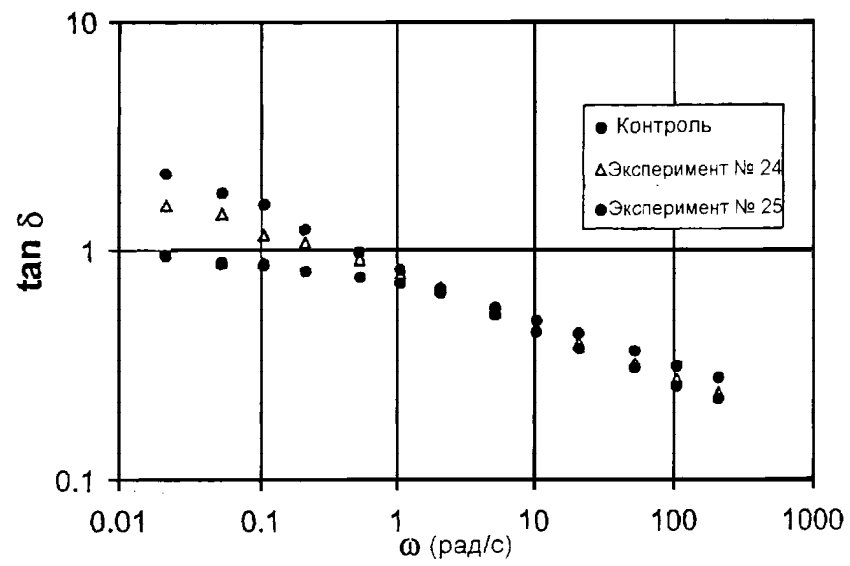


Фиг. 12

Зависимость площади под кривой (Релаксация по Муни
RP??) от остаточного напряжения (исследование релакса-
ции напряжения для смеси с помощью RPA)



Фиг. 13



Фиг. 14