



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 476 445** (13) **C2**

(51) МПК  
*C08F 2/42* (2006.01)  
*C08F 136/06* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008132549/04, 06.08.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.08.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
07.08.2007 US 11/890,591

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2010 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 27.02.2013 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2005/087824 A1, 22.09.2005. US 3649606  
A, 14.03.1972. SU 259371, 12.12.1969. SU  
701989, 12.12.1969. SU 931726, 12.12.1969.

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ЛУО Стивен (US),  
ТАРТАМЕЛЛА Тимоти Л. (US),  
СМЕЙЛ Марк У. (US),  
МакКОЛИ Кевин М. (US),  
ЧЭНЬ Чжун-Жэнь (US)

(73) Патентообладатель(и):

БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН (JP)

## (54) СПОСОБ ПРЕКРАЩЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВВЕДЕНИЕМ ПОЛИГИДРОКСИ-СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛИМЕР И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения полидиенового полимера. Способ включает: (а) получение растущего полидиенового полимера путем использования координационного катализатора в активной полимеризационной смеси, содержащей менее чем 20 мас.% растворителя в расчете на общую массу смеси; и (б) введение полигидрокси-соединения в активную полимеризационную смесь. При этом полигидрокси-соединение характеризуется эквивалентной молекулярной

массой, которую определяют как молекулярную массу полигидрокси-соединения, поделенную на количество гидроксигрупп в молекуле, меньшей чем 80 г/моль, и температурой кипения, большей чем 180°C. Также предложены способ получения полимера непрерывной полимеризацией и полимер. Изобретение позволяет получить полидиеновый полимер с улучшенными свойствами. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 2 табл., 7 пр.

RU 2 476 445 C2

RU 2 476 445 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 2/42* (2006.01)  
*C08F 136/06* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008132549/04, 06.08.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**06.08.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**07.08.2007 US 11/890,591**

(43) Application published: **20.02.2010 Bull. 5**

(45) Date of publication: **27.02.2013 Bull. 6**

Mail address:

**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO  
"Sojuzpatent"**

(72) Inventor(s):

**LUO Stiven (US),  
TARTAMELLA Timoti L. (US),  
SMEJL Mark U. (US),  
MakKOLI Kevin M. (US),  
ChEhN' Chzhun-Zhehn' (US)**

(73) Proprietor(s):

**BRIDZhSTOUN KORPOREJShN (JP)**

**(54) METHOD OF TERMINATING POLYMERISATION REACTION BY ADDING POLYHYDROXY COMPOUND, POLYMER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a polydiene polymer. The method involves: (a) obtaining a growing polydiene polymer using a coordination catalyst in an active polymerisation mixture containing less than 20 wt % solvent with respect to total weight of the mixture; and (b) adding a polyhydroxy compound into the active polymerisation mixture. The polyhydroxy compound is characterised by equivalent molecular

weight, which is defined as molecular weight of the polyhydroxy compound divided by the number of hydroxy groups per molecule, which is less than 80 g/mol and boiling point higher than 180°C. The invention also discloses a method of producing a polymer via continuous polymerisation and a polymer.

EFFECT: invention enables to obtain a polydiene polymer with improved properties.

7 cl, 2 tbl, 7 ex

## Область техники

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к использованию полигидрокси-соединений в полимеризационных процессах в качестве агентов, прекращающих реакцию.

## Уровень техники

Полимеры можно получать в результате проведения растворной полимеризации, где мономер полимеризуют в инертном растворителе или разбавителе. Растворитель может использоваться для солюбилизации реагентов и продуктов, выступать в роли носителя для реагентов и продуктов, способствовать переносу тепла полимеризации и содействовать сдерживанию скорости полимеризации. Растворитель может облегчить перемешивание и перенос полимеризационной смеси (также называемой клеем). Тем не менее, присутствие растворителя может приводить к возникновению и некоторых трудностей. Растворитель нужно отделять от каучука, а после этого отправлять на рецикл для повторного использования или утилизировать другим образом. Стоимость извлечения растворителя и отправления его на рецикл увеличивает стоимость получаемого каучука, и существует опасность того, что отправляемый на рецикл растворитель после очистки все еще может сохранять некоторые примеси, которые будут отравлять катализатор полимеризации. В дополнение к этому, некоторые растворители, такие как ароматические углеводороды, могут приводить к возникновению экологических проблем. Кроме того, на степень чистоты полимерного продукта может быть оказано неблагоприятное воздействие в случае наличия трудностей с удалением растворителя.

Полимеры также можно получать в результате проведения полимеризации в объеме (также называемой полимеризацией в массе), где мономер полимеризуют в отсутствие или по существу в отсутствие какого-либо растворителя, и в результате сам мономер выступает в роли разбавителя. Поскольку при полимеризации в объеме растворитель по существу отсутствует, имеет место меньший риск загрязнения, и отделение продукта упрощается. Полимеризация в объеме демонстрирует наличие нескольких экономических преимуществ, включающих пониженные капитальные затраты для новой производственной мощности предприятия, пониженные эксплуатационные расходы на энергию и меньшее количество обслуживающего персонала. Признак в виде отсутствия растворителя также обеспечивает достижение преимуществ и с точки зрения защиты окружающей среды, заключающихся в уменьшении загрязнения окружающей среды выбросами и сточными водами.

Несмотря на множество своих преимуществ, полимеризация в объеме требует проведения тщательного контроля температуры, а также существует потребность в прочном и усложненном перемешивающем оборудовании, поскольку вязкость системы полимеризации может становиться очень большой. В отсутствие добавленного разбавителя эффекты, обусловленные вязкостью клея и тепловыделением, могут сделать контроль температуры затруднительным. Следовательно, могут возникать локальные участки перегрева, что в результате приведет к прохождению в полимерном продукте разложения, гелеобразования и/или изменения окраски. В крайнем случае, неконтролируемое ускорение скорости полимеризации может привести к прохождению пагубных «неуправляемых» реакций. Вследствие наличия данных трудностей полимеризация в объеме при коммерческом производстве синтетических каучуков широко не используется.

Вследствие наличия потребности в контроле вязкости полимерного клея и тепловыделения в нем полимеризацию в объеме можно проводить в степени,

соответствующей степени превращения мономера, существенно меньшей 100%, а остающийся мономер отправляют на рецикл. Как и в случае растворной полимеризации, перед выделением и высушиванием полимерного продукта в полимеризационную смесь в общем случае необходимо добавлять агент, 5 прекращающий реакцию, для дезактивирования реакционно-способных полимерных цепей, катализатора и/или компонентов катализатора. Без добавления агента, прекращающего реакцию, при попадании живого или псевдоживого полимера и активных катализатора или компонентов катализатора в условия воздействия воздуха 10 во время выделения и высушивания полимера могут возникать нежелательные побочные реакции, такие как реакции сшивания, сочетания и окисления.

В предшествующем уровне техники использовали различные агенты, прекращающие реакцию. Обычно использовали воду, спирты и карбоновые кислоты, но они могут загрязнять поток мономера, отправляемого на рецикл, вследствие их 15 низких температур кипения и высоких давлений паров. Для облегчения проблемы загрязнения мономера могут быть использованы длинноцепные спирты, такие как н-октанол, и длинноцепные карбоновые кислоты, такие как 2-этилгексановая кислота (ЭГА), и дистиллятное талловое масло (ДТМ), которые имеют более высокие 20 температуры кипения и более низкие давления паров. К сожалению, вследствие высоких молекулярных масс данных длинноцепных спиртов и карбоновых кислот для эффективного прекращения реакции в полимеризационной смеси зачастую требуются высокие загрузки агентов, прекращающих реакцию. Данные высокие загрузки в результате могут привести к получению высоких уровней содержания алкоксида 25 металла и металлических солей карбоновых кислот в качестве инородных веществ в полимерном продукте. Присутствие данных инородных веществ может оказать неблагоприятное воздействие на скорость вулканизации каучука, а также на свойства вулканизатов каучука. Например, наличие высоких уровней содержания 30 металлических солей может привести к получению неудовлетворительных свойств вулканизата.

#### Краткое изложение изобретения

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения предлагают способ прекращения реакции в активной полимеризационной смеси, при этом способ 35 включает введение в активную полимеризационную смесь полигидрокси-соединения.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения также предлагают способ получения полимера, при этом способ включает стадии (а) введения мономера и катализатора до получения активной полимеризационной смеси, 40 которая включает менее чем 20 мас.% растворителя, и (b) добавления к активной полимеризационной смеси полигидрокси-соединения.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения дополнительно предлагают способ получения полимера в результате проведения непрерывной полимеризации, при этом способ включает стадии (а) непрерывного введения 45 мономера и катализатора до получения активной полимеризационной смеси, которая включает менее чем 20 мас.% растворителя, (b) обеспечения полимеризации, по меньшей мере, части мономера в первой зоне, (с) непрерывного удаления активной полимеризационной смеси из первой зоны и перевода смеси во вторую зону, (d) 50 непрерывного введения в активную полимеризационную смесь во второй зоне полигидрокси-соединения до получения полимеризационной смеси, реакция в которой прервана, по меньшей мере, частично.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения также

предлагают полимер, полученный по способу, включающему введение в активную полимеризационную смесь полигидрокси-соединения.

Подробное описание изобретения

5 В соответствии с одним или несколькими вариантами реализации настоящего изобретения в активную полимеризационную смесь вводят полигидрокси-соединение. В одном или нескольких вариантах реализации активная полимеризационная смесь может включать полимер (растущий и/или не растущий), не вступивший в реакцию мономер, катализатор, компоненты катализатора, остаток катализатора, 10 необязательно функционализированный полимер или полимер, подвергнутый реакции сочетания, и необязательно растворитель.

В одном или нескольких вариантах реализации введение полигидрокси-соединения в активную полимеризационную смесь реакцию в полимеризационной смеси прекращают частично. В других вариантах реализации введение полигидрокси-соединения в активную полимеризационную смесь реакцию в полимеризационной смеси прекращают полностью. В одном или нескольких вариантах реализации 15 прекращение реакции в активной полимеризационной смеси может включать остановку полимеризации мономера. В определенных вариантах реализации прекращение реакции в активной полимеризационной смеси может включать дезактивацию растущего полимера, такого как живой или псевдоживой полимер, в результате прохождения протонирования или других реакций. В данных или других вариантах реализации прекращение реакции в активной полимеризационной смеси может включать дезактивирование катализатора, компонентов катализатора и/или 20 остатка катализатора в результате прохождения протонирования или других реакций.

Поскольку полигидрокси-соединения на одну молекулу имеют две и более активные гидроксигруппы, для прекращения реакции в активной полимеризационной смеси могут быть использованы меньшие количества полигидрокси-соединений. 30 Поэтому в одном или нескольких вариантах реализации использование в качестве агентов, прекращающих реакцию, полигидрокси-соединений выгодным образом позволяет получить полимерные композиции, характеризующиеся пониженными уровнями содержания инородных веществ в сопоставлении с полимерными композициями, полученными в результате использования в качестве агентов, 35 прекращающих реакцию, моногидрокси-соединений. Кроме того, в одном или нескольких вариантах реализации, в особенности в способах полимеризации, в которых не вступивший в реакцию мономер отправляют на рецикл, можно добиться эффективного отделения мономера от полигидрокси-соединений, воспользовавшись 40 высокими температурами кипения полигидрокси-соединений, и поэтому загрязнение отправляемого на рецикл мономера агентами, прекращающими реакцию, можно уменьшить.

Активную полимеризационную смесь можно получать любыми способами полимеризации, известными на современном уровне техники. В качестве ингредиентов 45 при получении активной полимеризационной смеси можно использовать различные типы мономера, катализатора и растворителя. Практика одного или нескольких вариантов реализации настоящего изобретения не ограничивается выбором какого-либо конкретного способа полимеризации или каких-либо конкретных типов ингредиентов, использованных для получения полимеризационной смеси. 50

В одном или нескольких вариантах реализации мономеры включают те, которые способны полимеризоваться по механизмам цепной полимеризации. В конкретных вариантах реализации мономеры включают сопряженные диеновые мономеры,

необязательно совместно с мономерами, сополимеризуемыми с сопряженными диеновыми мономерами. Примеры сопряженных диеновых мономеров включают 1,3-бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-пентадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 4-метил-1,3-пентадиен и 2,4-гексадиен. Могут быть использованы смеси двух и более вышеупомянутых диеновых мономеров. Примеры мономера, сополимеризуемого с диеновым мономером, включают винилзамещенный ароматический мономер, такой как стирол, п-метилстирол,  $\alpha$ -метилстирол и винилнафталин.

В одном или нескольких вариантах реализации полимеры могут включать нерастущие полимерные структуры, которые не могут подвергаться дальнейшей полимеризации в результате присоединения мономера. Полимеры также могут включать растущие полимерные структуры, которые способны подвергаться дальнейшей полимеризации в результате присоединения мономера. Включаются и полимеры, способные подвергаться дальнейшей цепной полимеризации. В одном или нескольких вариантах реализации растущие полимерные структуры в своей активной концевой группе имеют анион или отрицательный заряд. Данные полимеры могут включать те, для которых полимеризацию инициируют анионным инициатором или координационным катализатором. В данных или других вариантах реализации растущие полимерные структуры можно называть живым или псевдоживым полимером или просто реакционно-способным полимером.

В одном или нескольких вариантах реализации активная полимеризационная смесь необязательно может включать функционализированные полимеры или полимеры, подвергнутые реакции сочетания, которые содержат остаток функционализующего агента. В одном или нескольких вариантах реализации функционализированные полимеры больше неспособны подвергаться дальнейшей полимеризации в результате присоединения мономера.

В одном или нескольких вариантах реализации катализаторы или активные катализаторы могут включать соединения металлов или продукты реакции (то есть остаток катализатора) между соединениями металлов и/или сокатализаторами. Катализаторы, которые также можно называть инициаторами, могут включать те соединения металлов, которые способны полимеризовать мономер по механизмам цепной полимеризации. Например, при анионной полимеризации катализатор может включать алкиллитиевое производное, которое выступает в роли анионного инициатора. В других примерах, таких как в случае координационной полимеризации, активный катализатор может включать одну или несколько металлоорганических структур или продуктов их реакций.

В одном или нескольких вариантах реализации могут быть использованы катализатор или инициатор анионной полимеризации. Ключевые признаки механизма анионной полимеризации описывались в книгах (например, Hsieh, H.L.; Quirk, R.P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996) и обзорных статьях (например, Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem. Rev.* 2001, 101(12), 3747-3792). Инициатор, как представляется, вступает в реакцию с мономером с образованием анионного промежуточного соединения, которое способно вступать в реакцию с дополнительным количеством мономера с образованием растущей полимерной цепи. Анионную полимеризацию использовали для широкого ассортимента мономеров, включающих стиролы, акрилаты, эпоксины, лактоны, силоксаны и сопряженные диены.

Примеры инициаторов анионной полимеризации включают алкиллитиевые

производные, такие как этиллитий, н-пропиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, (третичный бутил)литий, н-амиллитий, изоамиллитий и фениллитий. Другие примеры включают производные алкилмагнийбромида, такие как  
5 бутилмагнийбромид и фенилмагнийбромид. Другие еще системы включают производные алкил- и фенилнатрия, такие как триметилфенилнатрий.

В других вариантах реализации можно использовать координационный катализатор. Координационные катализаторы, как представляется, инициируют полимеризацию мономера по механизму, включающему перед внедрением мономера в  
10 растущую полимерную цепь координацию или комплексообразование мономера на активном центре металла. Ключевые признаки координационных катализаторов обсуждались во многих книгах (например, Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 2001) и обзорных статьях (например, Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, volume 204, pages 289-327).  
15 Выгодный признак координационных катализаторов заключается в их способности обеспечивать стереохимический контроль полимеризаций и, таким образом, приводить к получению стереорегулярных полимеров. Как известно на современном уровне техники, существует множество способов получения координационных катализаторов,  
20 но все способы, в конечном счете, приводят к образованию активного промежуточного соединения, которое способно координироваться с мономером и обеспечивать внедрение мономера в ковалентную связь между активным центром металла и растущей полимерной цепью. Координационная полимеризация сопряженных диенов, как представляется, протекает через пи-аллильные комплексы в  
25 качестве промежуточных соединений. Координационными катализаторами могут являться одно-, двух-, трех- или многокомпонентные системы. В одном или нескольких вариантах реализации координационный катализатор можно получать в результате объединения соединения тяжелого металла (например, соединения  
30 переходного металла или соединения лантаноида), алкилирующего агента (например, алюминийорганического соединения) и необязательно других компонентов сокатализатора.

Для получения координационных катализаторов можно использовать различные методики. В одном или нескольких вариантах реализации координационный  
35 катализатор можно получать по месту в результате отдельного добавления компонентов катализатора к полимеризуемому мономеру, либо постадийного, либо одновременного. В других вариантах реализации координационный катализатор можно получать предварительно. То есть, компоненты катализатора предварительно  
40 перемешивают вне системы полимеризации либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества мономера. Получающуюся в результате предварительно полученную композицию катализатора при желании можно подвергнуть вызреванию, а после этого добавить к мономеру, который должен быть  
45 заподимеризован.

Примеры систем координационных катализаторов включают системы на основе никеля, системы на основе кобальта и системы на основе лантаноидов. Подходящие для использования системы катализаторов на основе никеля описываются в патентах США №№6479601, 6451934, 4562172, 4562171 и 4223116, которые посредством ссылки  
50 включаются в настоящий документ. Подходящие для использования системы на основе кобальта описываются в патентах США №№6479601, 4954125, 4562172, 4562171 и 4522988, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Подходящие для использования системы катализаторов на основе лантаноидов

описываются в патентах США №№6897270, 7094849, 6992147 и 7008899, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ; а также в документах U.S. Serial Nos. 60/875,484, 11/640,711, 11/710,713 и 11/710,845, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. В конкретных вариантах реализации систему катализатора на основе лантаноидов используют для полимеризации сопряженных диеновых мономеров до получения цис-1,4-полидиенов.

В одном или нескольких вариантах реализации полимеризационная смесь необязательно может включать растворитель. Подходящие для использования растворители включают те органические соединения, которые в присутствии катализатора не будут подвергаться полимеризации или включению в растущую полимерную цепь. В одном или нескольких вариантах реализации данные органические соединения являются жидкими при температуре и давлении окружающей среды. В одном или нескольких вариантах реализации данные органические растворители являются инертными по отношению к композиции катализатора.

Примеры органических растворителей включают углеводороды, имеющие низкую или относительно низкую температуру кипения, такие как ароматические углеводороды, алифатические углеводороды и циклоалифатические углеводороды.

Неограничивающие примеры ароматических углеводородов включают бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, диэтилбензол и мезитилен. Неограничивающие примеры алифатических углеводородов включают н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан, изопентан, изогексаны, изопентаны, изооктаны, 2,2-диметилбутан, петролейный эфир, керосин и лаковые бензины. А неограничивающие примеры циклоалифатических углеводородов включают циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и метилциклогексан. Также могут быть использованы и коммерческие смеси вышеупомянутых углеводородов. По причинам защиты окружающей среды в высшей степени предпочтительными являются алифатические и циклоалифатические углеводороды. После завершения полимеризации низкокипящие углеводородные растворители от полимера обычно отделяют.

Другие примеры органических растворителей включают высококипящие углеводороды, имеющие высокие молекулярные массы, такие как парафиновое масло, ароматическое масло или другие углеводородные масла, которые обычно используют для маслонаполненных полимеров. Поскольку данные углеводороды являются нелетучими, они обычно не требуют отделения и остаются введенными в полимер.

Полимеризационную смесь можно получать в результате объединения или введения мономера, катализатора, который может инициировать полимеризацию мономера в надлежащих условиях, необязательно растворителя и необязательно функционализирующего агента или агента реакции сочетания.

В одном или нескольких вариантах реализации количество катализатора, использованного для инициирования полимеризации, может зависеть от нескольких факторов. Например, количество может зависеть от типа использованного катализатора, степени чистоты ингредиентов, температуры полимеризации, желательных скорости полимеризации и степени превращения, желательной молекулярной массы и многих других факторов. В соответствии с этим, конкретную совокупную концентрацию катализатора нельзя предложить определенно за исключением заявления о том, что могут быть использованы каталитически эффективные количества соответствующих катализаторов или ингредиентов катализатора.

В одном или нескольких вариантах реализации, в которых используют инициатор



анионной полимеризации, такой как алкиллитиевое производное, загрузку инициатора можно варьировать в диапазоне от приблизительно 0,05 до приблизительно 100 ммоль, в других вариантах реализации от приблизительно 0,1 до приблизительно 50 ммоль и в других еще вариантах реализации от приблизительно 0,2 до

5 приблизительно 5 ммоль, на 100 граммов мономера.

В других вариантах реализации, в которых используют координационный катализатор (например, катализатор на основе лантаноидов, никеля или кобальта), количество использованного координирующего соединения металла можно

10 варьировать в диапазоне от приблизительно 0,001 до приблизительно 1 ммоль, в других вариантах реализации от приблизительно 0,005 до приблизительно 0,5 ммоль и в других еще вариантах реализации от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,2 ммоль, на 100 граммов мономера.

В одном или нескольких вариантах реализации использованную систему

15 полимеризации в общем случае можно рассматривать в качестве системы растворной полимеризации, которая включает существенное количество растворителя. В данных случаях уровень содержания растворителя в полимеризационной смеси может быть большим чем 20 мас.%, в других вариантах реализации большим чем 50 мас.%, и в

20 других еще вариантах реализации большим чем 80 мас.%, при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси. Примеры подходящих для использования растворителей были предложены ранее.

В других вариантах реализации использованную систему полимеризации в общем

25 случае можно рассматривать в качестве системы полимеризации в объеме, которая по существу не включает растворитель или включает минимальное количество растворителя. В данных случаях уровень содержания растворителя в полимеризационной смеси может быть меньшим чем приблизительно 20 мас.%, в других вариантах реализации меньшим чем приблизительно 10 мас.%, и в других еще

30 вариантах реализации меньшим чем приблизительно 5 мас.%, при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси. В другом еще одном варианте реализации полимеризационная смесь по существу не содержит растворителя, что обозначает отсутствие такого количества растворителя, которое в противном случае

35 будет оказывать ощутимое воздействие на способ полимеризации. В других вариантах реализации специалисты в соответствующей области техники должны осознавать выгоды от способов полимеризации в объеме (то есть способов, в которых мономер выступает в роли растворителя), и поэтому полимеризационная смесь будет включать меньшее количество растворителя в сопоставлении с тем, которое будет оказывать

40 пагубное воздействие на преимущества, к достижению которых стремятся при проведении полимеризации в объеме. В конкретных вариантах реализации полимеризационная смесь растворитель не содержит.

Вне зависимости от типа использованной системы полимеризации в определенных

45 вариантах реализации небольшое количество органического растворителя, который может быть либо низкокипящим, либо высококипящим, можно использовать в качестве носителя либо для растворения, либо для суспендирования ингредиентов катализатора в целях облегчения доставки ингредиентов катализатора в систему полимеризации. В еще одном другом варианте реализации ингредиенты катализатора

50 можно использовать в их беспримесном состоянии в отсутствие какого-либо растворителя.

Полимеризацию можно проводить при использовании любых обычных методик, известных на современном уровне техники. В одном или нескольких вариантах

реализации можно проводить растворную полимеризацию в обычно используемом корпусном реакторе с мешалкой. В других вариантах реализации можно проводить полимеризацию в объеме в обычно используемом корпусном реакторе с мешалкой, если степень превращения мономера будет меньшей чем приблизительно 60%. В  
5 других еще вариантах реализации, в которых степень превращения мономера в способе полимеризации в объеме будет большей чем приблизительно 60%, что обычно в результате будет приводить к получению высоковязкого клея, полимеризацию в объеме можно проводить в удлиненном реакторе, в котором вязкий клей,  
10 подвергаемый полимеризации, заставляют перемещаться под действием поршня или по существу под действием поршня. Например, подходящими для использования в данных целях являются экструдеры, в которых клей перемещают под действием самоочищающегося одночервячного или двухчервячного перемешивающего устройства.

15 В одном или нескольких вариантах реализации все ингредиенты, используемые для получения полимеризационной смеси, можно объединять в одной емкости (например, обычно используемом корпусном реакторе с мешалкой), и в данной емкости можно проводить все стадии способа полимеризации. В других вариантах реализации два и  
20 более ингредиента можно предварительно объединять в одной емкости, а после этого переводить в другую емкость, где можно проводить полимеризацию мономера (или, по меньшей мере, его части). Например и как это известно на современном уровне техники, выгодными могут оказаться объединение определенных ингредиентов катализатора в отсутствие или в присутствии мономера и обеспечение их вызревания  
25 перед иницированием полимеризации. Методики данного типа описываются в патентах США №№6699813, 6897270 и 7094849, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ.

30 Сразу после введения всех ингредиентов можно позволить пройти полимеризации мономера. Полимеризацию можно проводить по периодическому способу, непрерывному способу или полунепрерывному способу. В полунепрерывном способе мономер по мере надобности периодически загружают для замещения того мономера, который уже заполимеризовался. В одном или нескольких вариантах реализации условия, при которых протекает полимеризация, можно контролировать, выдерживая  
35 температуру полимеризационной смеси в пределах диапазона от приблизительно -10°C до приблизительно 200°C, в других вариантах реализации от приблизительно 0°C до приблизительно 150°C и в других вариантах реализации от приблизительно 20°C до приблизительно 100°C. В одном или нескольких вариантах реализации тепло  
40 полимеризации можно отводить в результате внешнего охлаждения с использованием рубашки терморегулируемого реактора, внутреннего охлаждения за счет испарения и конденсации мономера благодаря использованию конденсатора флегмы, соединенного с реактором, или при использовании сочетания двух способов. Кроме того, условия можно контролируемо выдерживать с целью проведения полимеризации  
45 под давлением в диапазоне от приблизительно 0,1 атмосферы до приблизительно 50 атмосфер, в других вариантах реализации от приблизительно 0,5 атмосферы до приблизительно 20 атмосфер и в других вариантах реализации от приблизительно 1 атмосферы до приблизительно 10 атмосфер. В одном или нескольких вариантах реализации давления, при которых можно проводить полимеризацию, включают те,  
50 которые обеспечивают нахождение большей части мономера в жидкой фазе. В данных или других вариантах реализации полимеризационную смесь можно выдерживать в анаэробных условиях.

Сразу после достижения желательной степени превращения мономера в полимеризационную смесь необязательно можно ввести функционализирующий агент для проведения реакции с любыми реакционно-способными полимерными цепями в целях получения функционализованного полимера. В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент вводят перед введением полимеризационной смеси в контакт с агентом, прекращающим реакцию (например, полигидрокси-соединением). В других вариантах реализации функционализирующий агент можно вводить после частичного прекращения реакции в полимеризационной смеси под действием агента, прекращающего реакцию.

Выбор функционализирующего агента может зависеть от использованной системы катализатора и/или природы реакционно-способных полимерных цепей. В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующие агенты включают те соединения или реагенты, которые могут вступать в реакцию с реакционно-способным полимером и, таким образом, приводить к получению полимера, имеющего реакционно-способную группу, который отличается от растущей цепи, которая не вступала в реакцию с функционализирующим агентом. Реакционно-способная группа может вступать в реакцию или взаимодействовать с другими полимерными цепями (растущими и/или нерастущими) или с другими ингредиентами, которые можно объединять с полимером, такими как армирующие наполнители (например, технический углерод). В одном или нескольких вариантах реализации реакция между функционализирующим агентом и реакционно-способным полимером протекает по механизму реакции присоединения или замещения.

В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующие агенты включают агенты реакции сочетания, которые используют для объединения двух и более реакционно-способных полимерных цепей в одну макромолекулу. В других вариантах реализации функционализирующие агенты включают соединения, которые будут добавлять или вводить в полимерную цепь гетероатом. В конкретных вариантах реализации функционализирующие агенты включают те соединения, которые будут вводить в полимерную цепь группу, которая уменьшит потери на гистерезис при 50°C у наполненных техническим углеродом вулканизатов, полученных из нефункционализованного полимера. В одном или нескольких вариантах реализации данное уменьшение потерь на гистерезис составляет, по меньшей мере, 5%, в других вариантах реализации, по меньшей мере, 10% и в других вариантах реализации, по меньшей мере, 15%.

В тех вариантах реализации, в которых в качестве катализатора полимеризации используют анионный инициатор, такой как алкиллитиевое производное, получающийся в результате живой анионный полимер можно вводить в реакцию с соединением, которое функциональную группу будет вводить в концевую группу полимера. Типы соединений, которые использовали для функционализации живых анионных полимеров, включают диоксид углерода, бензофеноны, бензальдегиды, имидазолидиноны, пирролидиноны, карбодиимиды, мочевины, изоцианаты и основания Шиффа, в том числе те, которые описываются в патентах США №№3109871, 3135716, 5332810, 5109907, 5210145, 5227431, 5329005, 5935893, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие примеры включают галогениды триалкилолова, такие как хлорид триизобутилолова, которые описываются в патентах США №№4519431, 4540744, 4603722, 5248722, 5349024, 5502129 и 5877336, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие примеры включают циклические аминсоединения, такие как

гексаметиленминалхлорид, которые описываются в патентах США №№5786441, 5916976 и 5552473, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие примеры включают N-замещенные аминокетоны, N-замещенные тиаминокетоны, N-замещенные аминокальдегиды и N-замещенные тиаминокальдегиды, в том числе N-метил-2-пирролидинон или 1,3-диметил-2-имидазолидинон (то есть N,N'-диметилэтиленмочевину), которые описываются в патентах США №№4677165, 5219942, 5902856, 4616069, 4929679 и 5115035, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Дополнительные примеры включают серосодержащие или кислородсодержащие азатетрациклы, такие как те, которые описываются в документах WO 2004/020475, U.S. Serial №60/644,164 и в патенте США №6596798, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие примеры включают борсодержащие агенты обрыва цепи, такие как те, которые описываются в документе U.S. Serial №60/591,065, который посредством ссылки включается в настоящий документ. Другие еще примеры включают циклические силоксаны, такие как гексаметилциклотрисилоксан, в том числе те, которые описываются в находящемся на рассмотрении одновременно с настоящей заявкой документе U.S. Serial №60/622,188, который посредством ссылки включается в настоящий документ.

В одном или нескольких вариантах реализации, в особенности тогда, когда для получения псевдоживого полимера используют систему координационного катализатора на основе лантаноидов, подходящие для использования функционализирующие агенты включают те соединения, которые могут иметь группы, такие как группы кетона, альдегида, амида, сложного эфира, имидазолидинона, изоцианата и изотиоцианата. Примеры данных соединений описываются в публикациях США №№2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 и 2004/0147694 A1, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие примеры функционализирующих агентов включают азиновые соединения, которые описываются в документе U.S. Serial №11/640,711, гидробензамидные соединения, которые описываются в документе U.S. Serial №11/710,713, нитросоединения, которые описываются в документе U.S. Serial №11/710,845, и защищенные оксимные соединения, которые описываются в документе U.S. Serial №60/875,484, все из которых посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие еще соединения описываются в патентах США №№4906706, 4990573, 5064910, 5567784 и 5844050, 6992147, 6977281; публикации США №2006/0004131 A1; японских патентных заявках №№05-051406 A, 05-059103 A, 10-306113 A и 11-035633 A, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ.

Подходящие для использования функционализирующие агенты, которые можно использовать для проведения реакции сочетания между реакционно-способными полимерными цепями и которые также можно называть агентами реакции сочетания, включают любые из тех, которые известны на современном уровне техники, в том числе нижеследующее, но не ограничиваются только этим: галогениды металлов, такие как тетрахлорид олова, галогениды металлоидов, такие как тетрахлорид кремния, металлсодержащие комплексы сложных эфиров карбоновых кислот, такие как бис(октилмалеинат) диоктилолова, алкоксисиланы, такие как тетраэтилортосиликат, и алкоксистаннаны, такие как тетраэтоксилово. Агенты реакции сочетания можно использовать либо индивидуально, либо в сочетании с другими функционализирующими агентами. Сочетание функционализирующих агентов можно использовать при любом молярном соотношении.

В одном варианте реализации функционализирующий агент к полимеризационной смеси можно добавлять сразу после наблюдения максимальной температуры полимеризации. В других вариантах реализации функционализирующий агент можно добавлять в течение приблизительно от 25 до 35 минут после достижения

5 максимальной температуры полимеризации.

В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить после достижения желательной степени превращения мономера, но до добавления полигидрокси-соединения. В одном или

10 нескольких вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь добавляют после достижения степени превращения мономера, равной, по меньшей мере, 5%, в других вариантах реализации степени превращения мономера, равной, по меньшей мере, 10%, в других вариантах реализации степени превращения

15 мономера, равной, по меньшей мере, 20%, в других вариантах реализации степени превращения мономера, равной, по меньшей мере, 50%, и в других вариантах реализации степени превращения мономера, равной, по меньшей мере, 80%. В данных или других вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь добавляют до достижения степени превращения мономера 90%, в других

20 вариантах реализации до достижения степени превращения мономера 70%, в других вариантах реализации до достижения степени превращения мономера 50%, в других вариантах реализации до достижения степени превращения мономера 20% и в других вариантах реализации до достижения степени превращения мономера 15%. В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент добавляют после

25 достижения полного или по существу полного превращения мономера. В конкретных вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить непосредственно до введения основания Льюиса, совместно с ним или после него, как это описывается в находящемся на рассмотрении одновременно с настоящей

30 заявкой документе U.S. Serial № \_\_\_\_\_ (досье поверенного №P06051US1A), который представлен на рассмотрение одновременно с настоящей заявкой, озаглавлен Process for Producing Functionalized Polymers и посредством ссылки включается в настоящий документ.

В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент в

35 полимеризационную смесь можно вводить в позиции (например, в емкости), в которой прошла полимеризация мономера (или, по меньшей мере, его части). В других вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить в позиции, которая обособлена от той, в которой прошла полимеризация

40 мономера (или, по меньшей мере, его части). Например, функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить в емкости, расположенные на технологической схеме далее, в том числе расположенные на технологической схеме далее реакторы или резервуары, встроенные в технологическую линию реакторы или

45 смесители, экстрадеры или дегазаторы.

В конкретных вариантах реализации способом полимеризации является непрерывный способ, в котором введение функционализирующего агента проводят в пределах обособленной зоны способа. Например, полимеризацию мономера (или, по

50 меньшей мере, его части) проводят в пределах одной зоны способа (например, реактора), и данную зону можно называть первой зоной. После достижения желательной степени превращения мономера полимеризационную смесь из первой зоны удаляют и вводят в последующую зону (например, реактор, расположенный на технологической схеме далее), которую можно называть второй зоной, в которой в

полимеризационную смесь можно вводить функционализирующий агент. В конкретных вариантах реализации, в особенности, тогда, когда проводят полимеризацию в объеме, полимеризационную смесь из первой зоны удаляют до достижения полного превращения мономера (например, до достижения степени превращения 50%), а функционализирующий агент в полимеризационную смесь добавляют во второй зоне.

Количество функционализирующего агента, вводимого в полимеризационную смесь, может зависеть от различных факторов, в том числе от типа и количества катализатора, использованного для инициирования полимеризации, типа функционализирующего агента, желательного уровня функциональности и многих других факторов.

В одном или нескольких вариантах реализации, в которых используют инициатор анионной полимеризации, такой как алкиллитиевое производное, количество функционализирующего агента можно варьировать в диапазоне от приблизительно 0,05 до приблизительно 10 молей, в других вариантах реализации от приблизительно 0,1 до приблизительно 5 молей и в других еще вариантах реализации от приблизительно 0,2 до приблизительно 2 молей, на один моль инициатора анионной полимеризации.

В других вариантах реализации, в которых используют катализатор на основе лантаноидов, количество функционализирующего агента может находиться в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 200 молей, в других вариантах реализации от приблизительно 5 до приблизительно 150 молей и в других вариантах реализации от приблизительно 10 до приблизительно 100 молей, на один моль лантаноида.

Сразу после достижения желательной степени превращения мономера и необязательного введения функционализирующего агента реакцию в полимеризационной смеси можно прекратить в результате введения полигидроксисоединения. В одном или нескольких вариантах реализации полигидроксисоединение в полимеризационную смесь можно вводить в виде беспримесного материала. В других вариантах реализации полигидроксисоединение перед введением в полимеризационную смесь можно разбавлять растворителем или мономером.

В одном или нескольких вариантах реализации полигидроксисоединения включают соединения, которые имеют две и более гидроксигрупп (то есть ОН) на одну молекулу. В одном или нескольких вариантах реализации полигидроксисоединения можно охарактеризовать эквивалентной молекулярной массой, меньшей чем 100 г/моль, в других вариантах реализации меньшей чем 80 г/моль, в других вариантах реализации меньшей чем 60 г/моль, и в других вариантах реализации меньшей чем 40 г/моль, где эквивалентную молекулярную массу определяют как молекулярную массу полигидроксисоединения, поделенную на количество гидроксигрупп в одной молекуле.

В одном или нескольких вариантах реализации полигидроксисоединения можно охарактеризовать температурой кипения, которая равна более чем 180°C, в других вариантах реализации более чем 200°C, в других вариантах реализации более чем 220°C, в других вариантах реализации более чем 240°C, и в других вариантах реализации более чем 260°C, при атмосферном давлении окружающей среды.

Типы полигидроксисоединений включают дигидроксисоединения, тригидроксисоединения, тетрагидроксисоединения и мультигидроксисоединения. Полигидроксисоединения могут включать алифатические полигидроксисоединения, циклоалифатические полигидроксисоединения и ароматические полигидроксисоединения.

Подходящие для использования дигидроксисоединения включают 1,2-этанediол

(также называемый этиленгликолем), 1,2-пропандиол (также называемый пропиленгликолем), 1,3-пропандиол (также называемый триметиленгликолем), 2,3-диметил-2,3-бутандиол (также называемый пинаконом), 2,2-диметил-1,3-пропандиол (также называемый неопентилгликолем), 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, 2,3-бутандиол, 1,2-пентандиол, 1,3-пентандиол, 1,4-пентандиол, 1,5-пентандиол, 2,3-пентандиол, 2,4-пентандиол, 1,2-гександиол, 1,5-гександиол, 1,6-гександиол, 2,5-гександиол, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, диэтаноламин, N-н-бутилдиэтаноламин, N-трет-бутилдиэтаноламин, 3-диизопропиламино-1,2-пропандиол, 1,2-циклопентандиол, 1,3-циклопентандиол, 1,2-циклогександиол, 1,3-циклогександиол, 1,4-циклогександиол, 3-метокси-1,2-пропандиол и катехин.

Подходящие для использования тригидрокси-соединения включают 1,2,3-пропантриол (также называемый глицерином или глицеролом), 2-гидроксиметил-1,3-пропандиол, 1,2,4-бутантриол, 1,1,1-трис(гидроксиметил)этан, 1,2,6-гексантриол, 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан, 1,2,3-гептантриол, 1,3,5-циклогексантриол, пирогаллол, триэтаноламин, триизопропаноламин, 1-[N,N-бис(2-гидроксиэтил)амино]-2-пропанол и 2-дезоксирибозу.

Подходящие для использования тетрагидрокси-соединения включают пентаэритрит, эритрит, трейтол, димер 1,3-дигидроксиацетона, димер глицеральдегида, фукозу, 2-дезоксигалактозу и 2-дезоксиглюкозу.

Подходящие для использования мультигидрокси-соединения включают глюкозу, аллозу, арабинозу, ликсозу, рибозу, ксилозу, ксилулозу, галактозу, маннозу, тагатозу, фруктозу, мелибиозу, арабит, гексагидроксициклогексан (также называемый инозитом), ксилит, маннит и сорбит.

Количество полигидрокси-соединения, вводимого в полимеризационную смесь, можно варьировать, исходя из нескольких факторов, включающих тип и количество катализатора, использованного для инициирования полимеризации, а также тип полигидрокси-соединения. В одном или нескольких вариантах реализации количество полигидрокси-соединения, вводимого в полимеризационную смесь, можно рассчитать, исходя из количества эквивалентов активного катализатора или компонентов активного катализатора, для которых требуется прекратить реакцию. Например, в случае использования инициатора анионной полимеризации, такого как алкиллитий, необходимое количество полигидрокси-соединения можно рассчитать, исходя из количества эквивалентов литийалкильной группы в инициаторе. В других вариантах реализации, таких как те, в которых используют систему координационного катализатора (например, катализатор на основе лантаноидов, никеля или кобальта), необходимое количество полигидрокси-соединения можно рассчитать, исходя из количества эквивалентов алюминийалкильной группы в системе катализатора.

В одном или нескольких вариантах реализации количество полигидрокси-соединения, вводимого в полимеризационную смесь, может быть таким, чтобы соотношение между количествами эквивалентов гидроксигруппы в полигидрокси-соединении и эквивалентов активных катализатора или компонентов катализатора, для которых требуется прекратить реакцию, было бы равным или большим 1:1. В таких условиях реакцию в полимеризационной смеси можно прекратить полностью.

В других вариантах реализации количество полигидрокси-соединения, вводимого в полимеризационную смесь, может быть таким, чтобы соотношение между количествами эквивалентов гидроксигруппы в полигидрокси-соединении и эквивалентов активных катализатора или компонентов катализатора, для которых

требуется прекратить реакцию, было бы меньшим чем 1:1. В данных условиях реакцию в полимеризационной смеси можно прекратить частично, и поэтому полимеризационную смесь можно будет использовать для проведения дальнейшей реакции с функционализирующим агентом или другим агентом, прекращающим реакцию, что придаст конечному полимерному продукту заданные свойства.

В одном или нескольких вариантах реализации, в которых используют алкиллитиевый инициатор, соотношение между количествами эквивалентов гидроксигруппы в полигидрокси-соединении и эквивалентов литийалкильной группы в инициаторе можно варьировать в диапазоне от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 10:1, в других вариантах реализации от приблизительно 0,2:1 до приблизительно 5:1 и в других еще вариантах реализации от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 2:1.

В других вариантах реализации, в которых используют систему координационного катализатора, соотношение между количествами эквивалентов гидроксигруппы в полигидрокси-соединении и эквивалентов алюминийалкильной группы в системе катализатора можно варьировать в диапазоне от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 10:1, в других вариантах реализации от приблизительно 0,2:1 до приблизительно 5:1 и в других еще вариантах реализации от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 2:1.

В одном или нескольких вариантах реализации полигидрокси-соединение в полимеризационную смесь можно добавлять в позиции (например, в емкости), в которой добавляют функционализирующий агент. В других вариантах реализации полигидрокси-соединение в полимеризационную смесь можно вводить в позиции, которая обособлена от той, в которой добавляют функционализирующий агент. Например, полигидрокси-соединение в полимеризационную смесь можно вводить в расположенных на технологической схеме далее емкостях, включающих расположенные на технологической схеме далее реакторы или резервуары, встроенные в технологическую линию реакторы или смесители, экструдер или дегазаторы.

В конкретных вариантах реализации способом полимеризации является непрерывный способ, в котором введение полигидрокси-соединения проводят в обособленной зоне способа. Например, после введения функционализирующего агента, которое проводят в конкретной зоне способа (например, во второй зоне), полимеризационную смесь выводят из данной зоны и вводят в последующую зону, которую можно называть третьей зоной, в которой в полимеризационную смесь вводят полигидрокси-соединение. В конкретных вариантах реализации введение полигидрокси-соединения проводят в зоне, расположенной на технологической схеме достаточно далеко после той зоны, в которой вводят функционализирующий агент, для того, чтобы у функционализирующего агента было бы достаточно времени для вхождения в реакцию с реакционно-способным полимером.

В одном или нескольких вариантах реализации в полимеризационную смесь совместно с введением полигидрокси-соединения, до или после него можно добавлять антиоксидант. Подходящие для использования антиоксиданты включают те, которые известны на современном уровне техники, такие как 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол. В одном или нескольких вариантах реализации использованное количество антиоксиданта может находиться в диапазоне от приблизительно 0,2% до приблизительно 1 мас.% от полимерного продукта. Антиоксидант можно добавлять в виде беспримесного материала или при необходимости можно растворять в



растворителе или мономере перед добавлением в полимеризационную смесь.

Сразу после прекращения реакции в полимеризационной смеси под действием полигидрокси-соединения можно проводить извлечение различных ингредиентов полимеризационной смеси. В одном или нескольких вариантах реализации из 5 полимеризационной смеси можно извлекать не вступивший в реакцию мономер. Например, мономер можно отгонять из полимеризационной смеси при использовании методик, известных на современном уровне техники. В одном или нескольких вариантах реализации для удаления из полимеризационной смеси мономера можно 10 использовать дегазатор. Сразу после удаления мономера из полимеризационной смеси мономер можно отправить на очистку, на хранение и/или обратно на рецикл в способ полимеризации. В одном или нескольких вариантах реализации способ настоящего изобретения в выгодном случае позволяет получить отправляемый на рецикл 15 мономер, который относительно свободен от содержания загрязнителей. В конкретных вариантах реализации отправляемый на рецикл мономер свободен или по существу свободен от содержания полигидрокси-соединений, моногидрокси-соединений, моносоединений, производных карбоновых кислот и/или их остатков.

Полимерный продукт из полимеризационной смеси также можно извлекать при 20 использовании методик, известных на современном уровне техники. В одном или нескольких вариантах реализации могут быть использованы методики удаления растворителя и высушивания. Например, в особенности в случае проведения полимеризаций в объеме, полимер можно извлекать в результате перепускания 25 полимеризационной смеси через нагретый червячный аппарат, такой как экструдер, удаляющий растворитель, в котором летучие вещества удаляют в результате выпаривания при соответствующих температурах (например, от приблизительно 100°C до приблизительно 170°C) и при атмосферном или вакуумметрическом 30 давлениях. Данную обработку используют для удаления не вступившего в реакцию мономера, а также любого низкокипящего растворителя. В альтернативном варианте полимер также можно извлекать в результате проведения для полимеризационной смеси обработки водяным паром для удаления растворителя с последующим 35 высушиванием получающейся в результате полимерной крошки в туннельной установке с обогревом горячим воздухом. Полимер также можно извлекать и в результате непосредственного высушивания полимерной смеси при помощи барабанной сушилки.

Полимерный продукт, полученный в одном или нескольких вариантах реализации настоящего изобретения, в выгодном случае характеризуется пониженными уровнями 40 содержания металлических солей, которые могут образовываться в результате прохождения реакции между агентом, прекращающим реакцию, и любыми соединениями металлов, связанными с катализатором.

Полимерный продукт, полученный в соответствии с данным изобретением, можно 45 использовать при получении компонентов покрышек. Данные компоненты покрышек можно получать в результате использования полимерного продукта данного изобретения индивидуально или совместно с другими полимерными каучуками. Другие полимерные каучуки, которые можно использовать, включают натуральные и синтетические эластомеры. Синтетические эластомеры обычно получают в результате 50 проведения полимеризации сопряженных диеновых мономеров. Данные сопряженные диеновые мономеры можно сополимеризовать с другими мономерами, такими как винилароматические мономеры. Другие полимерные каучуки можно получить в результате проведения полимеризации этилена совместно с одним или несколькими  $\alpha$ -

олефинами и необязательно одним или несколькими диеновыми мономерами.

Подходящие для использования полимерные каучуки включают натуральный каучук, синтетический полиизопрен, полибутадиен, сополимер поли(изобутилен-изопрен), неопрен, сополимер поли(этилен-пропилен), сополимер поли(стирол-бутадиен), сополимер поли(стирол-изопрен) и сополимер поли(стирол-изопрен-бутадиен), сополимер поли(изопрен-бутадиен), сополимер поли(этилен-пропилен-диен), полисульфидный каучук, акриловый каучук, уретановый каучук, силиконовый каучук, эписулфидный каучук и их смеси. Данные эластомеры могут характеризоваться мириадами макромолекулярных структур, в том числе линейных, разветвленных и звездообразных. Также могут быть добавлены и другие ингредиенты, которые обычно используют при составлении каучуковых рецептур.

Каучуковые композиции могут включать наполнители, такие как неорганический и органический наполнители. Органические наполнители включают технический углерод и крахмал. Неорганические наполнители могут включать диоксид кремния, гидроксид алюминия, гидроксид магния, глины (гидратированные силикаты алюминия) и их смеси.

Может быть использовано множество отвердителей каучуков (также называемых вулканизаторами), в том числе системы отверждения на основе серы или пероксида. Отвердители описываются в работах Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.20, pgs. 365-468, (3<sup>rd</sup> Ed. 1982), в частности. Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390-402 и A.Y.Coran, Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (2<sup>nd</sup> Ed. 1989), которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Вулканизаторы можно использовать индивидуально или в сочетании.

Другие ингредиенты, которые можно использовать, включают ускорители, масла, воска, ингибиторы преждевременной вулканизации, технологические добавки, оксид цинка, смолы, повышающие клейкость, смоляные усиливающие наполнители, жирные кислоты, такие как стеариновая кислота, пептизаторы и один или несколько дополнительных каучуков.

Данные каучуковые композиции являются подходящими для использования при получении компонентов покрышек, таких как протекторы, подпротекторы, черные боковины, обшивки слоя каркаса, наполнительный шнур в закраине покрышки и тому подобное.

В одном или нескольких вариантах реализации вулканизуемую каучуковую композицию можно получать в результате получения начальной маточной смеси, которая включает каучуковый компонент и наполнитель. Данную начальную маточную смесь можно перемешивать при исходной температуре в диапазоне от приблизительно 25°C до приблизительно 125°C и с температурой выпуска в диапазоне от приблизительно 135°C до приблизительно 180°C. Для предотвращения возникновения преждевременной вулканизации (также известной под наименованием подвулканизации) из данной начальной маточной смеси можно исключить вулканизаторы. Сразу после переработки начальной маточной смеси можно будет вводить вулканизаторы и перемешивать их с начальной маточной смесью при низких температурах на стадии конечного перемешивания, на которой процесс вулканизации предпочтительно не инициируют. Между стадией перемешивания маточной смеси и стадией конечного перемешивания необязательно можно использовать дополнительные стадии перемешивания, иногда называемые перевальцеваниями. Во время данных перевальцеваний можно добавлять различные ингредиенты. Методики составления каучуковых рецептур и добавки, используемые при этом, в общем случае

известны и описываются в работе The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2<sup>nd</sup> Ed. 1973).

Условия и методики перемешивания, подходящие для использования в случае составов покрышек, наполненных диоксидом кремния, также хорошо известны и описываются в патентах США №№5227425, 5719207, 5717022 и в европейском патенте №890606, все из которых посредством ссылки включаются в настоящий документ. В одном или нескольких вариантах реализации, в которых в качестве наполнителя используют диоксид кремния (индивидуально или в сочетании с другими наполнителями), во время перемешивания к каучуковому составу можно добавлять агент реакции сочетания и/или экранирующее вещество. Подходящие для использования агент реакции сочетания и экранирующее вещество описываются в патентах США №№3842111, 3873489, 3978103, 3997581, 4002594, 5580919, 5583245, 5663396, 5674932, 5684171, 5684172, 5696197, 6608145, 6667362, 6579949, 6590017, 6525118, 6342552 и 6683135, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. В одном варианте реализации начальную маточную смесь получают в результате включения полимера данного изобретения и диоксида кремния по существу в отсутствие агента реакции сочетания и экранирующего вещества.

В случае использования вулканизуемых каучуковых композиций при изготовлении покрышек данные композиции можно перерабатывать до получения компонентов покрышек в соответствии с обычными методиками изготовления покрышек, включающими стандартные методики профилирования, формования и отверждения каучуков. Обычно вулканизацию осуществляют в результате нагревания вулканизуемой композиции в форме; например, ее можно нагревать до температуры в диапазоне от приблизительно 140° до приблизительно 180°C. Отвержденные или сшитые каучуковые композиции можно называть вулканизатами, которые в общем случае включают трехмерные полимерные сетки, которые являются термоотвержденными. По всему объему вулканизованной сетки можно равномерно диспергировать и другие ингредиенты, такие как технологические добавки и наполнители. Пневматические покрышки можно изготавливать так, как это обсуждается в патентах США №№5866171, 5876527, 5931211 и 5971046, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ.

В других вариантах реализации полимерный продукт данного изобретения можно использовать при изготовлении шлангов, ремней, обувных подошв, герметиков общего назначения, в том числе оконных замазок, каучука, демпфирующего вибрацию, и других изделий промышленного назначения и товаров широкого потребления.

Для того чтобы продемонстрировать практику настоящего изобретения, были получены и протестированы следующие далее примеры. Однако примеры не должны рассматриваться в качестве ограничения объема изобретения. Для определения изобретения должна использоваться формула изобретения.

#### ПРИМЕРЫ

##### Пример 1

В данном примере 1,3-бутадиен полимеризовали до получения цис-1,4-полибутадиена по непрерывному способу по существу полимеризации в объеме. Беспримесный 1,3-бутадиен, версатат неодима (NdV<sub>3</sub>) в гексане с концентрацией 0,0335 моль/л и триизобутилалюминий (ТИБА) в гексане с концентрацией 0,68 моль/л непрерывно подавали в емкость для вызревания катализатора, в которой три компонента находились в контакте друг с другом в течение периода времени

продолжительностью в 10 минут. Емкость для вызревания катализатора включала трубу змеевика, имеющую внутренний диаметр, равный приблизительно 1,1 см, и длину, равную приблизительно 122 м, которая была достаточно длинной для обеспечения желательного времени пребывания и внутренний диаметр трубы у которой был таким, который для компонентов потока обеспечивал получение профиля скорости турбулентного течения. Вызревшую смесь 1,3-бутадиена, ТИБА и  $NdV_3$  подавали в полимеризационный реактор непрерывного действия, в котором ее перемешивали с непрерывным потоком дихлорида этилалюминия (ДХЭА) в гексане с концентрацией 0,070 моль/л. Реактор снабжали механическим перемешивающим устройством, способным перемешивать высоковязкий полимерный клей, и конденсатором флегмы, который использовали для регулирования скорости испарения/конденсации 1,3-бутадиена и, таким образом, регулирования температуры клея в реакторе. Говоря конкретно, в результате регулирования расхода охлажденной воды в конденсаторе скорость испарения/конденсации 1,3-бутадиена выдерживали обеспечивающей изотермическое проведение операции в реакторе. Вышеупомянутая смесь 1,3-бутадиена и катализатора находилась в реакторе в течение среднего времени пребывания продолжительностью в 18 минут при 29°C, в течение которого 1,3-бутадиен полимеризовали до достижения степени превращения, равной приблизительно 10%. Получающийся в результате полимерный клей непрерывно отбирали из реактора при помощи винтового насоса, где вводили и перемешивали с клеем поток N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА) в гексане с концентрацией 0,010 моль/л, который использовали в качестве ингибитора полимеризации. Винтовой насос также отвечал за регулирование уровня жидкости в полимеризационном реакторе. После прохождения винтового насоса клей поступал во встроенный в технологическую линию смеситель, где вводили и перемешивали с клеем поток бис(2-этилгексилмалеината) ди-н-октилолова (ДОТВОМ) в гексане с концентрацией 0,010 моль/л, который использовали в качестве агента реакции сочетания. После этого клей переводили в еще один перемешиваемый реактор, который обеспечивал достижение времени пребывания, подходящего для использования при проведении реакции между реакционно-способным полимером и агентом реакции сочетания. Затем для дезактивирования любых количеств остающихся реакционно-способного полимера и катализатора реакцию в клее прекращали при помощи потока этиленгликоля. Клей дополнительно стабилизировали в результате добавления потока антиоксиданта, состоящего из смеси Irganox™ 1076 и Irganox™ 1520, растворенных в 1,3-бутадиене. Конечный клей отправляли в дегазатор для удаления из полимера не вступившего в реакцию мономера. Получающийся в результате полимер на выходе из дегазатора экструдировали при использовании экструдера.

При использовании имеющего большой ротор вискозиметра Муни Monsanto со временем прогрева в одну минуту и временем работы в четыре минуты вязкость по Муни ( $ML_{1+4}$ ) для полимера, покидающего экструдер, определили равной 32,4 при 100°C. Согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии (ГПХ) полимер характеризовался среднечисленной молекулярной массой ( $M_n$ ) 88300, среднемассовой молекулярной массой ( $M_w$ ) 344500 и молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n$ ) 3,9. Анализ полимера по методу спектроскопии ЯМР обнаружил уровень содержания цис-1,4-связей 99,1%, уровень содержания транс-1,4-связей 0,6% и уровень содержания 1,2-связей 0,3%.

При проведении вышеупомянутого эксперимента для достижения желательного

времени пребывания в реакторе использовали скорость подачи 1,3-бутадиена 0,97 фунт/мин (0,44 кг/мин). Скорости подачи компонентов катализатора выдерживали на уровнях, обеспечивающих достижение загрузки  $NdV_3$  в 0,0156 ммоль на 100 г 1,3-бутадиена и молярного соотношения  $Nd/ТИБА/ДХЭА$  1:80:1,5. ТМЭДА подавали с расходом, позволяющим достичь молярное соотношение ТМЭДА/ $Nd$  1:1. DOTBOM подавали с расходом, позволяющим достичь молярное соотношение DOTBOM/ $Nd$  0,5:1. Этиленгликоль добавляли при расходе, обеспечивающем полную дезактивацию ТИБА и ДХЭА. Поскольку в реакцию с одной связью алюминий-алкил будет вступать одна гидроксигруппа, для дезактивации одного моля ТИБА потребуется приблизительно 1,5 моля этиленгликоля, а для дезактивации одного моля ДХЭА потребуется приблизительно полмоля этиленгликоля. Irganox™ 1076 и Irganox™ 1520 добавляли при уровнях содержания 0,3 и 0,08 массовой части на 100 массовых частей полимерного продукта соответственно.

#### Пример 2 (сравнительный пример)

Эксперимент, подобный тому, что описывался в примере 1, провели при использовании в качестве агента, прекращающего реакцию, дистиллятного таллового масла вместо этиленгликоля. Дистиллятное талловое масло представляет собой продукт, получаемый при производстве бумаги, и содержит смесь длинноцепных карбоновых кислот. Молярное количество использованного дистиллятного таллового масла в два раза превышало молярное количество этиленгликоля, использованного в примере 1, поскольку каждая молекула дистиллятного таллового масла имеет только одну активную карбокси-группу, в то время как каждая молекула этиленгликоля имеет две активные гидроксигруппы. Полимер, покидающий экструдер, обладал следующими свойствами:  $M_{L_{1+4}}=29,4$ ,  $M_n=95200$ ,  $M_w=428300$ ,  $M_w/M_n=4,5$ , уровень содержания цис-1,4-связей = 99,1%, уровень содержания транс-1,4-связей = 0,6% и уровень содержания 1,2-связей = 0,3%.

#### Примеры 3

Эксперимент, подобный тому, что описывался в примере 1, провели при использовании в качестве агента, прекращающего реакцию, 1,5-пентандиола вместо этиленгликоля. Полимер, покидающий экструдер, обладал следующими свойствами:  $M_{L_{1+4}}=39,3$ ,  $M_n=93400$ ,  $M_w=381900$ ,  $M_w/M_n=4,1$ , уровень содержания цис-1,4-связей = 99,0%, уровень содержания транс-1,4-связей = 0,7% и уровень содержания 1,2-связей = 0,3%.

#### Пример 4 и пример 5 (сравнительный пример)

Образцы полимера, полученные в примере 1 и примере 2 при использовании в качестве агента, прекращающего реакцию, этиленгликоля и дистиллятного таллового масла соответственно, оценивали в каучуковой рецептуре, наполненной техническим углеродом, композиция которой обобщенно представлена в таблице 1. Количества в таблице выражены в массовых частях на сто массовых частей каучука (phr).

Номер примера	Пример 4	Пример 5 (сравнительный пример)
Использованный полимер	Из примера 1	Из примера 2
Тип полимера	Реакция прекращена при помощи этиленгликоля	Реакция прекращена при помощи дистиллятного таллового масла
Полимер	100	100
Технический углерод	50	50
Масло	10	10
Стабилизаторы	2,5	2,5
Стеариновая кислота	2	2

Оксид цинка	2	2
Ускорители	1,2	1,2
Сера	1,3	1,3
Итого	169	169

5 Полимер, технический углерод, масло, стабилизаторы и стеариновую кислоту перемешивали в качестве маточной смеси в смесителе Vrabender на 300 г и выгружали при 145°C. После этого маточную смесь перемешивали с оксидом цинка, серой и ускорителями и выгружали при 102°C. Сформованную в виде листа конечную смесь  
10 отверждали при 145°C в течение 33 минут. Свойства вулканизатов обобщенно представлены в таблице 2.

Номер примера	Пример 4	Пример 5 (сравнительный пример)
Использованный полимер	Из примера 1	Из примера 2
Тип полимера	Реакция прекращена при помощи этиленгликоля	Реакция прекращена при помощи дистиллятного таллового масла
ML рецептуры при 130°C	69,2	45,8
15 Эластичность по отскоку	59,8	58,4
Скорость износа по Ламбурну:		
При 25%-ном коэффициенте скольжения	0,0290	0,0680
При 65%-ном коэффициенте скольжения	0,0160	0,0600
Распространение трещины:		
25 dc/dn при 8%-ной деформации (нм/цикл)	103	763
подводимая энергия раздира (кДж/м <sup>2</sup> )	1121	1187
Сопrotивление раздиру кольцевого образца:		
Предел прочности при раздире (н/мм)	42,07	27,89
Перемещение при раздире (%)	681	484
Сопrotивление разрыву кольцевого образца:		
30 M50 (МПа)	1,01	0,94
M100 (МПа)	1,64	1,61
M300 (МПа)	5,34	5,81
Разрушающее напряжение при растяжении (МПа)	12,23	10,74
Относительное растяжение при разрыве (%)	536	463
35 Ударная вязкость (МПа)	27,92	21,15
Развертка деформации при 50°C:		
G' при 2%-ной деформации (МПа)	3,45	3,09
tanδ при 2%-ной деформации	0,168	0,156
Развертка деформации при 0°C:		
40 G' при 2%-ной деформации (МПа)	4,65	4,44
tanδ при 2%-ной деформации	0,210	0,206

Несмотря на наличие у образцов полимеров, полученных в примерах 1 и 2, подобных моделей упругости при растяжении (M50, M100, M300), динамического модуля упругости (G') и гистерезиса (tanδ), полимер, полученный в примере 1 (то есть при использовании в качестве агента, прекращающего реакцию, этиленгликоля), в сопоставлении с полимером, полученным в примере 2 (то есть при использовании в качестве агента, прекращающего реакцию, дистиллятного таллового масла), демонстрирует наличие значительных преимуществ в том, что касается других  
50 свойств. Например, в сопоставлении с полимером, полученным в примере 2, скорости износа по Ламбурну для полимера, полученного в примере 1, меньше на 50% и 75% при 25%-ном и 65%-ном коэффициентах скольжения соответственно. При почти что равной подводимой энергии раздира скорость распространения трещины (dc/dn) у

полимера, полученного в примере 1, меньше на 86%. В дополнение к этому, полимер, полученный в примере 1, обеспечивает на 32% большую ударную вязкость, на 51% больший предел прочности при раздире для кольцевого образца и на 16% большее относительное удлинение при разрыве.

5 Пример 6 (сравнительный пример)

Эксперимент, подобный тому, что описывался в примере 1, провели при использовании в качестве агента, прекращающего реакцию, н-гексанола вместо этиленгликоля. Было обнаружено то, что отправляемый на рецикл 1,3-бутадиен был 10 загрязнен н-гексанолом вследствие низкой температуры кипения н-гексанола. В результате полимеризация протекала все более медленно вследствие накопления н-гексанола в отправляемом на рецикл мономерном сырье.

Пример 7 (сравнительный пример)

15 Эксперимент, подобный тому, что описывался в примере 1, провели при использовании в качестве агента, прекращающего реакцию, дистиллированной воды вместо этиленгликоля. Было обнаружено то, что отправляемый на рецикл 1,3-бутадиен был загрязнен водой вследствие низкой температуры кипения воды. В результате полимеризация протекала все более медленно вследствие накопления воды 20 в отправляемом на рецикл мономерном сырье.

Для специалиста в соответствующей области техники очевидными будут различные модификации и вариации, которые не отклоняются от объема и сущности данного изобретения. Данное изобретение не должно иметь надлежащего ограничения в виде иллюстративных вариантов реализации, предложенных в настоящем документе.

#### Формула изобретения

1. Способ получения полимера, который включает

30 (a) получение растущего полидиенового полимера путем использования координационного катализатора в активной полимеризационной смеси, содержащей менее чем 20% растворителя в расчете на общую массу смеси; и

35 (b) введение полигидрокси-соединения в активную полимеризационную смесь, причем полигидрокси-соединение характеризуется эквивалентной молекулярной массой, которую определяют как молекулярную массу полигидрокси-соединения, поделенную на количество гидроксигрупп в молекуле, меньшей чем 80 г/моль, и температурой кипения, большей чем 180°C.

2. Способ получения полимера непрерывной полимеризацией, который включает следующие стадии:

40 (a) непрерывное введение мономера, включающего сопряженный диеновый мономер, и координационного катализатора с получением активной полимеризационной смеси, содержащей менее чем 20% растворителя в расчете на общую массу смеси;

(b) обеспечение полимеризации, по меньшей мере, части мономера в первой зоне;

45 (c) непрерывное удаление активной полимеризационной смеси из первой зоны и подача смеси во вторую зону;

(d) непрерывное введение полигидрокси-соединения в активную полимеризационную смесь во второй зоне с получением полимеризационной смеси, реакция в которой, по меньшей мере, частично прервана,

50 причем полигидрокси-соединение характеризуется эквивалентной молекулярной массой, которую определяют как молекулярную массу полигидрокси-соединения, поделенную на количество гидроксигрупп в молекуле, меньшей чем 80 г/моль, и

температурой кипения, большей чем 180°C.

3. Способ по п.1 или 2, в котором катализатор включает систему координационного катализатора, которая включает систему катализатора на основе лантаноидов, или систему катализатора на основе кобальта, или систему катализатора на основе никеля.

4. Способ по п.1 или 2, в котором перед стадией добавления к активной полимеризационной смеси полигидрокси-соединения к активной полимеризационной смеси добавляют функционализирующий агент.

5. Способ по п.1 или 2, в котором полигидрокси-соединение выбирают из группы, состоящей из дигидрокси-соединений, тригидрокси-соединений, тетрагидрокси-соединений и мультигидрокси-соединений, или где полигидрокси-соединение выбирают из группы, состоящей из алифатических полигидрокси-соединений, циклоалифатических полигидрокси-соединений, циклоалифатических полигидрокси-соединений и ароматических полигидрокси-соединений; или где полигидрокси-соединение выбирают из группы, состоящей из 1,2-этандиола, 1,2-пропандиола, 1,3-пропандиола, 2,3-диметил-2,3-бутандиола, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 1,2-бутандиола, 1,3-бутандиола, 1,4-бутандиола, 2,3-бутандиола, 1,2-пентандиола, 1,3-пентандиола, 1,4-пентандиола, 1,5-пентандиола, 2,3-пентандиола, 2,4-пентандиола, 1,2-гександиола, 1,5-гександиола, 1,6-гександиола, 2,5-гександиола, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, диэтанолоamina, N-н-бутилдиэтанолоamina, N-трет-бутилдиэтанолоamina, 3-диизопропиламино-1,2-пропандиола, 1,2-циклопентандиола, 1,3-циклопентандиола, 1,2-циклогександиола, 1,3-циклогександиола, 1,4-циклогександиола, 3-метокси-1,2-пропандиола и катехина; или где полигидрокси-соединение выбирают из группы, состоящей из 1,2,3-пропантриола, 2-гидроксиметил-1,3-пропандиола, 1,2,4-бутантриола, 1,1,1-трис(гидроксиметил)этана, 1,2,6-гексантриола, 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропана, 1,2,3-гептантриола, 1,3,5-циклогексантриола, пирогаллола, триэтанолоamina, триизопропаноламина, 1-[N,N-бис(2-гидроксиэтил)амино]-2-пропанола и 2-дезоксирибозы; или где полигидрокси-соединение выбирают из группы, состоящей из пентаэритрита, эритрита, треитола, димера 1,3-дигидроксиацетона, димера глицеральдегида, фукозы, 2-дезоксигалактозы и 2-дезоксиглюкозы; или где полигидрокси-соединение выбирают из группы, состоящей из глюкозы, аллозы, арабинозы, ликсозы, рибозы, ксилозы, ксилулозы, галактозы, маннозы, тагатозы, фруктозы, мелибиозы, арабита, гексагидроксициклогексана, ксилита, маннита и сорбита.

6. Способ по п.2, который дополнительно включает стадию удаления мономера из полимеризационной смеси, в которой реакция, по меньшей мере, частично прекращена, для получения потока отправляемого на рецикл мономера, который, по существу, свободен от содержания полигидрокси-соединения.

7. Полимер, полученный способом по п.1 или 2.