



(51) МПК  
*C08F 6/00* (2006.01)  
*C08F 10/10* (2006.01)  
*C08F 10/14* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: **2009142687/04**, **19.03.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**19.03.2008**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
**20.04.2007 US 11/788,598**

(43) Дата публикации заявки: **27.05.2011** Бюл. № 15

(45) Опубликовано: **27.06.2012** Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2006/009550 A**, **26.01.2006**. **JP 59091101 A**, **25.05.1984**. **EP 1178055 A**, **06.02.2002**. **US 2542559 A**, **20.02.1951**. **US 3526926 A**, **08.09.1970**. **RU 2005122164 A**, **27.06.2006**. **RU 2013427 C1**, **30.05.1994**. **RU 2209213 C1**, **27.07.2003**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **20.11.2009**

(86) Заявка РСТ:  
**US 2008/057535 (19.03.2008)**

(87) Публикация заявки РСТ:  
**WO 2008/130763 (30.10.2008)**

Адрес для переписки:

**105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1, секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"**

(72) Автор(ы):

**МАКДОНАЛД Майкл Ф. (US),  
 МИЛНЕР Скотт Т. (US),  
 ШАФФЕР Тимоти Д. (US),  
 УЭББ Роберт Н. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

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

**(54) РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

(57) Реферат:

Изобретение имеет отношение к способу производства эластомеров или эластомерных композиций, системе для их производства и эластомерной композиции, полученной таким способом. Способ включает полимеризацию одного или нескольких изоолефинов  $C_4$ - $C_7$  в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов, в реакторе, работающем в условиях суспензионной полимеризации; извлечение выходного продукта реактора, содержащего полимерный

продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель, из реактора; нагревание суспензии до температуры, превышающей температуру неустойчивости суспензии на значение, находящееся в интервале от  $1^\circ C$  примерно до  $50^\circ C$ ; экструдирование выходного продукта реактора для отделения по меньшей мере части разбавителя и непрореагировавшего мономера от полимерного продукта; и рециркуляцию отделенных разбавителя и непрореагировавшего мономера в реактор. Технический результат - улучшение процесса

разделения суспензий при производстве эластомеров и их композиций за счет

использования разбавителей или смесей разбавителей. 4 н. и 18 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 ил.

R U 2 4 5 4 4 3 2 C 2

R U 2 4 5 4 4 3 2 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 6/00* (2006.01)  
*C08F 10/10* (2006.01)  
*C08F 10/14* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009142687/04, 19.03.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**19.03.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**20.04.2007 US 11/788,598**

(43) Application published: **27.05.2011 Bull. 15**

(45) Date of publication: **27.06.2012 Bull. 18**

(85) Commencement of national phase: **20.11.2009**

(86) PCT application:  
**US 2008/057535 (19.03.2008)**

(87) PCT publication:  
**WO 2008/130763 (30.10.2008)**

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,  
seksija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT"**

(72) Inventor(s):

**MAKDONALD Majkl F. (US),  
MILNER Skott T. (US),  
ShAFFER Timoti D. (US),  
UEhBB Robert N. (US)**

(73) Proprietor(s):

**EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS INK.  
(US)**

**(54) SEPARATION OF POLYMER SUSPENSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing elastomers or elastomer compositions, a system for production thereof and an elastomer composition obtained using said method. The method involves polymerisation of one or more C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> isoolefins in the presence of a diluent which contains one or more fluorohydrocarbons in a reactor operating under suspension polymerisation conditions; extracting the output product of the reactor which contains a polymer product, unreacted

monomer and diluent from the reactor; heating the suspension to temperature higher than the temperature of the unstable suspension by a value ranging from 1°C to about 50°C; extrusion of the output product of the reactor to separate at least a portion of the diluent and unreacted monomer from the polymer product; and recirculating the separated diluent and unreacted monomer into the reactor.

EFFECT: improved process of separating suspensions when producing elastomers and compositions thereof by using diluents or mixtures of diluents.

22 cl, 1 tbl, 4 dwg

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится в целом к производству изоолефиновых полимеров. В частности, изобретение относится к разделению компонентов суспензии при полимеризации изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>.

Уровень техники

Изоолефиновые полимеры обычно получают в процессе суспензионной полимеризации. В некоторых суспензионных процессах в качестве активного разбавителя применяется метилхлорид (хлористый метил). Метилхлорид используют по множеству причин, в том числе ввиду его способности растворять мономеры и катализатор, но не полимерный продукт. Метилхлорид также обладает температурами замерзания и кипения, подходящими с точки зрения возможности проведения полимеризации при низкой температуре и его эффективного отделения от полимера и непрореагировавших мономеров.

После полимеризации метилхлорид отделяют от полимерного продукта. Сначала холодную суспензию полученного каучука нагревают во избежание образования пробки в линии между реактором и испарительной емкостью. В испарительной емкости жидкая реакционная среда испаряется. См., например, публикации US 2542559 и RU 2209213. Затем испарившаяся реакционная среда охлаждается и конденсируется, снова переходя в жидкость, ее очищают и рециркулируют в реактор в реакционных условиях. Этот процесс имеет высокое энергопотребление.

Существует также ряд проблем, связанных с полимеризацией в метилхлориде. Например, полимерные частицы склонны слипаться друг с другом в реакторе и скапливаться на стенке реактора, поверхностях теплопередачи, рабочем(-их) колесе(-ах) и мешалке(-ах)/насосе(-ах). Скорость слипания повышается с увеличением температуры реакции. Тема скапливания частиц полимера была затронута в нескольких патентах, таких как US 2534698, US 2548415 и US 2644809.

В качестве альтернативных разбавителей были предложены фторуглеродороды (ФУВ). См., например, публикации WO 02/34794, WO 02/096964, WO 00/04061, US 5624878, US 5527870 и US 3470143. ФУВ являются экологически безопасными хладагентами, поскольку они имеют очень низкий (даже нулевой) потенциал озонного истощения. Однако недостатки извлечения разбавителя после реактора остаются теми же.

Поэтому существует потребность в альтернативных разбавителях или смесях разбавителей для создания новых полимеризационных систем, которые уменьшили бы слипание частиц, наряду с улучшенным процессом разделения суспензии, который повысил бы производительность и экономичность.

Раскрытие изобретения

Предложены способы производства эластомеров или эластомерных композиций. По меньшей мере в одном конкретном варианте осуществления изобретения один или несколько изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> и один или несколько сомономеров полимеризуют в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродородов, с получением суспензии, содержащей полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель. Эту суспензию экструдировать для отделения по меньшей мере части разбавителя от полимерного продукта. Отделенный разбавитель рециркулируют на полимеризацию одного или нескольких изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>.

По меньшей мере в одном другом конкретном варианте осуществления изобретения один или несколько изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> полимеризуют в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродородов, в реакторе,

работающем в условиях суспензионной полимеризации. Извлекают выходной продукт реактора. Этот выходной продукт содержит полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель из реактора. Выходной продукт реактора экструдируют для отделения по меньшей мере части разбавителя и непрореагировавшего мономера от полимерного продукта и отделенные разбавитель и непрореагировавший мономер рециркулируют в реактор.

По меньшей мере в одном другом конкретном варианте осуществления изобретения предлагаемый способ включает: полимеризацию одного или нескольких изоолефинов  $C_4-C_7$  в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов, в реакторе, работающем в условиях суспензионной полимеризации; извлечение выходного продукта реактора, содержащего полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель, из реактора; экструдирование выходного продукта реактора для отделения по меньшей мере части разбавителя и непрореагировавшего мономера от полимерного продукта; подвод теплоты к выходному продукту реактора для агломерации полимера; и рециркуляцию отделенных разбавителя и непрореагировавшего мономера в реактор.

Краткое описание чертежей

Для детального рассмотрения упомянутых выше особенностей изобретения ниже приведено более подробное описание изобретения на примерах его осуществления, некоторые из которых поясняются прилагаемыми чертежами. Следует, однако, отметить, что прилагаемые чертежи лишь иллюстрируют типичные варианты осуществления изобретения, и поэтому их не следует трактовать как ограничивающие возможности осуществления изобретения, поскольку изобретение согласно его описанию может быть осуществлено и в других столь же эффективных вариантах. На чертежах показано:

на фиг.1 - упрощенная принципиальная технологическая схема процесса полимеризации бутилкаучука и разделения компонентов полимерной суспензии согласно одному или нескольким описываемым вариантам осуществления изобретения,

на фиг.2 - увеличенный фрагмент технологической схемы, иллюстрирующий типичную конфигурацию экструдера согласно одному или нескольким описываемым вариантам осуществления изобретения,

на фиг.3 - увеличенный фрагмент технологической схемы, иллюстрирующий еще одну типичную конфигурацию экструдера согласно одному или нескольким описываемым вариантам осуществления изобретения,

на фиг.4 - графическое представление температуры неустойчивости суспензии для суспензий бутилкаучука согласно одному или нескольким описываемым вариантам осуществления изобретения.

Осуществление изобретения

Далее следует подробное описание изобретения. В каждом пункте прилагаемой формулы изобретения определяется отдельное изобретение, причем для целей установления факта нарушения охраны изобретения признается распространяющейся на эквиваленты различных элементов или признаков, указанных в формуле изобретения. В зависимости от контекста, любые встречающиеся ниже ссылки на "изобретение" могут в некоторых случаях относиться лишь к определенным конкретным вариантам осуществления изобретения. В других случаях ссылки на "изобретение" относятся к совокупности признаков одного или нескольких, но необязательно всех, пунктов формулы изобретения. Каждое из изобретений подробнее

рассмотрено ниже, включая конкретные варианты, версии и примеры его осуществления, но возможности осуществления этих изобретений не исчерпываются рассмотренными вариантами, версиями и примерами, которые приведены для того, чтобы специалист мог осуществить и использовать эти изобретения, комбинируя  
5 содержащуюся в данном патенте информацию с уже имеющимися информацией и технологиями.

Предлагаются способы производства эластомеров или эластомерных композиций. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения один или несколько  
10 мономеров полимеризуют в присутствии каталитической системы и разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов (ФУВ) или смесь одного или нескольких ФУВ с одним или несколькими углеводородами и/или одним или несколькими хлорированными углеводородами, в условиях суспензионной реакции. Суспензию, содержащую полимерный продукт, непрореагировавший мономер и  
15 разбавитель, можно экструдировать с использованием одной или нескольких технологий экструдирования для отделения полимерного продукта от непрореагировавшего мономера и разбавителя. Отделенный разбавитель и непрореагировавший мономер можно рециркулировать в процесс полимеризации  
20 совместно или по отдельности. В контексте изобретения термин "каталитическая система" относится к одному или нескольким катализаторам и/или одному или нескольким инициаторам.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения предлагаемый процесс позволяет получать полимеры из катионно полимеризуемого(-ых) мономера(-  
25 ов) путем введения одного или нескольких мономеров в контакт с каталитической системой в присутствии разбавителя, содержащего ФУВ. Весь разбавитель или его часть может представлять собой один или несколько ФУВ или смесь одного или нескольких ФУВ и метилхлорида ("смесь разбавителей").

Заявителем было неожиданно обнаружено, что при использовании экструдера для  
30 отделения текучей среды, например разбавителя и непрореагировавших мономеров, от полимера разделение такой суспензии улучшается нагреванием суспензии до температуры, превышающей температуру ее неустойчивости (нестабильности). Температурой неустойчивости суспензии, в том смысле, в котором она используется в  
35 заявке, является температура, выше которой суспензия является неустойчивой, ее частицы слипаются в агломераты с образованием макроскопически больших масс, и их взвешивание или повторное взвешивание в разбавителе или смеси разбавителей уже невозможно. Заявителями было обнаружено, что укрупнившиеся массы полимера  
40 гораздо легче перемещаются в экструдере и отделяются в экструдере от текучей среды, такой как разбавитель и непрореагировавшие мономеры, чем суспензия с неслипшимися частицами на выходе процесса реакции.

Кроме того, заявителями было установлено, что температура, при которой суспензия становится неустойчивой, зависит от состава разбавителя. С увеличением  
45 отношения содержания ФУВ в разбавителе к содержанию метилхлорида в разбавителе температура неустойчивости суспензии возрастает, как показано на фиг.4. Желательно обеспечить некоторую степень слипания частиц суспензии для получения суспензии, которую легче экструдировать из реактора на отделение/извлечение  
50 растворителя. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения суспензию из реактора можно нагревать до температуры, превышающей температуру неустойчивости суспензии, для ее транспортировки и экструзии и отделения от полимера текучей среды, например разбавителя и непрореагировавших мономеров.

Не основываясь на той или иной теории, полагают, что присутствие ФУВ в полимерной суспензии также обеспечивает улучшение термодинамики и сопутствующее сокращение издержек, поскольку процесс реакции можно вести при температурах, больших, чем в чисто метилхлоридных системах, но меньших, чем температура неустойчивости.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температуру суспензии в процессе полимеризации поддерживают по меньшей мере на 1°C, 2°C, 3°C, 4°C, 5°C, 10°C, 15°C, 20°C или 50°C меньшей температуры неустойчивости суспензии. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температура суспензии в полимеризационном реакторе ниже температуры неустойчивости суспензии на 1°C или более. В еще одном варианте осуществления изобретения температуру суспензии в полимеризационном реакторе поддерживают предпочтительно на 5°C меньшей температуры неустойчивости суспензии.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температуру суспензии во время ее разделения в экструдере поддерживают по меньшей мере на 1°C, 2°C, 3°C, 4°C, 5°C, 10°C, 15°C, 20°C или 50°C выше температуры неустойчивости суспензии. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температура суспензии во время ее разделения в экструдере на 1°C или более превышает температуру неустойчивости суспензии. В еще одном варианте осуществления изобретения температуру суспензии поддерживают предпочтительно на 5°C выше температуры неустойчивости суспензии. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температуру суспензии во время ее разделения в экструдере поддерживают выше температуры неустойчивости суспензии не более чем на 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C или 50°C. Отделенную текучую среду, например разбавитель и непрореагировавшие мономеры, желательно рециркулировать, направляя ее обратно в холодный процесс полимеризации для эффективного снижения затрат энергии.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температура неустойчивости суспензии составляет по меньшей мере -86°C или выше. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температура неустойчивости суспензии составляет примерно от -40°C примерно до -84°C. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температура неустойчивости суспензии составляет примерно от -45°C примерно до -76°C. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температура неустойчивости суспензии находится в интервале значений с нижней границей примерно -40°C, -50°C или -55°C и верхней границей примерно -60°C, -70°C или -80°C.

На фиг.1 представлена упрощенная принципиальная технологическая схема процесса полимеризации бутилкаучука и разделения компонентов полимерной суспензии согласно одному или нескольким описываемым вариантам осуществления изобретения. Первый исходный поток 10, содержащий один или несколько изоолефиновых мономеров, и второй исходный поток 15, содержащий один или несколько мультиолефиновых мономеров, смешивается с одним или несколькими разбавителями, содержащими один или несколько ФУВ в одной или нескольких смесительных емкостях 100. Выйдя из смесительных емкостей 100, смешанный поток 105, содержащий один или несколько изоолефиновых мономеров, мультиолефиновых мономеров и разбавитель(-и), может быть подвергнут предварительному охлаждению с помощью одного или нескольких теплообменников (на схеме показано два теплообменника) 106, 108, прежде чем он будет направлен в

один или несколько реакторов 110. Исходный поток 20, содержащий один или несколько катализаторов и/или каталитических систем, перед подачей в один или несколько реакторов 110 может быть добавлен в один или несколько резервуаров 167 и/или может храниться в них. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения катализатор - исходный поток 20 - может быть подвергнут предварительному охлаждению с помощью одного или нескольких теплообменников (на схеме показано два теплообменника) 170, 172, прежде чем он поступит в реактор 110.

Реактор 110 может быть любого типа, формы и/или конфигурации, подходящей для полимеризации мономеров с получением каучука. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения реактор 110 может содержать центральную вертикальную направляющую трубу, окруженную концентричными рядами трубок охлаждения. Содержимое реактора может перемешиваться осевым насосом, расположенным внизу направляющей трубы и прокачивающим суспензию по трубкам охлаждения. Реактор 110 также может иметь расположенную вокруг него рубашку, в которой содержится теплопередающая среда, такая как этилен. Этилен предпочтительно подавать в рубашку в виде жидкости. Жидкий этилен может поглощать теплоту реакции и "кипеть", поддерживая желательную температуру полимеризации внутри трубок реактора. Температуру полимеризации предпочтительно поддерживать ниже температуры неустойчивости суспензии для применяемой смеси разбавителей. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температура полимеризации может составлять от  $-100^{\circ}\text{C}$  примерно до  $-50^{\circ}\text{C}$ , пока суспензия находится внутри реактора. Дополнительные подробности, касающиеся устройства и работы реактора, можно найти в публикации US 5417930.

Из реактора 110 поток 115 выходного продукта, содержащий по меньшей мере часть полимеризационной среды, может выгружаться в одну или несколько транспортирующих систем 120, таких как экструдер, которые сообщаются с одной или несколькими испарительными емкостями 130. Поток 115 выходного продукта реактора содержит полимеризационную среду, в состав которой могут входить полимерный продукт, непрореагировавший мономер, катализатор, инициатор и/или разбавитель. Поток 115 выходного продукта реактора можно теплоизолировать для поддержания температуры содержащегося в нем полимера на достаточном для предотвращения образования пробок значении.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения содержание твердых веществ в потоке 115 выходного продукта реактора больше или равно 10 об.%. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения содержание твердых веществ в потоке 115 выходного продукта, являющегося содержимым реактора, больше или 25 об.%. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения содержание твердых веществ в потоке 115 выходного продукта реактора находится в интервале от 10 до 70 об.%. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения содержание твердых веществ в потоке 115 выходного продукта реактора находится в интервале от 10 до 40 об.%. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения содержание твердых веществ в потоке 115 выходного продукта реактора находится в интервале от 50 до 70 об.%. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения содержание твердых веществ в потоке 115 выходного продукта реактора находится в интервале от 45 до 70 об.%. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения содержание твердых веществ в потоке 115 выходного продукта реактора находится в интервале от 40 до 70



об. %.

Одна или несколько испарительных емкостей 130 может разделять выходящий из экструдера 120 поток 115 выходного продукта реактора на паровой поток 135 и поток 30 полимера. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения испарительная емкость 130 содержит ванну горячей воды, которая находится при температуре, составляющей от 50°C примерно до 75°C, и может непрерывно подогреваться подачей пара и/или горячей воды в виде потока 35. Горячая вода испаряет разбавитель и непрореагировавший мономер, в то время как бутилкаучук образует грубую суспензию в воде.

Эту грубую суспензию каучука можно направить в виде потока 30 в один или несколько дегазаторов 140 для удаления из каучука остатков текучей среды. Один или несколько дегазаторов 140 могут работать при температуре и давлении, подходящих для удаления остатков текучей среды.

Например, поток 60 можно дополнительно отделять от воды на обезвоживающем сите 180, а затем подавать последовательно в обезвоживающий экструдер 185 и сушильный экструдер 190, где можно удалить большую часть оставшейся воды. После выхода из сушильного экструдера 190 горячий спрессованный каучук разбивается в рыхлую пористую крошку паром, полученным из остаточной воды, нагретой под давлением. Эту крошку затем можно охладить и дать испариться оставшейся воде на транспортере 195. Высушенную крошку затем прессуют в брикеты, заворачивают в полиэтиленовую пленку и штабелируют для транспортировки.

Текучую среду, выходящую из верхних частей испарительной емкости 130 и дегазаторов 140, т.е. паровой поток 135, можно рециркулировать. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения паровой поток 135 можно сжимать одним или несколькими компрессорами 145, 155, высушивать одним или несколькими сушильными устройствами 150 и очищать в колоннах 160, 162. При необходимости очищенные мономеры можно добавлять в емкость 100 и возвращать в реактор 110. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения разбавитель при необходимости можно извлекать и в виде потока 165 добавлять в резервуар 167 до возвращения в реактор 110.

Переходя к более подробному рассмотрению одного или нескольких экструдеров 120, эти экструдеры 120 позволяют отделять летучие компоненты (т.е. непрореагировавший мономер и разбавитель) от холодной полимерной суспензии в потоке 115 выходного продукта реактора. Экструдер 120 также может транспортировать полимер из реактора в испарительную емкость и таким образом уменьшать склонность линии перемещения выходного продукта реактора к образованию пробок и закупориванию. Как отмечено выше, образование пробок в потоке 115 выходного продукта реактора может иметь место, если температура суспензии поднимется выше температуры ее неустойчивости. Однако внутри экструдера поток 115 выходного продукта реактора можно нагревать выше температуры неустойчивости суспензии, чтобы вызывать агломерацию содержащих в нем полимерных частиц, обеспечивая консистенцию суспензии, которая лучше поддается обработке в экструдере 120.

Использовать можно любой обычный экструдер 120. Для экструдеров шнекового (червячного) типа может использоваться любое число шнеков. Например, экструдер 120 или каждый из нескольких экструдеров 120 может иметь один или два шнека. В качестве экструдера 120 предпочтителен самоочищающийся двухшнековый экструдер вытесняющего действия со шнеками, находящимися в полном зацеплении и

вращающимися в одном направлении. Типичными экструдерами являются экструдеры производства фирм Werner-Pfleiderer, Berstoff, JSW и Toshiba.

На фиг.2 приведен увеличенный фрагмент технологической схемы, иллюстрирующий типичную конфигурацию экструдера согласно одному или нескольким описываемым вариантам осуществления изобретения. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения один или несколько экструдеров 120 может быть непосредственно присоединен к реактору 110 своим первым концом 120А. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения один или несколько экструдеров 120 своим первым концом 120А может быть непосредственно присоединен или иным образом прикреплен к реактору 110, а своим вторым концом 120В непосредственно присоединен или иным образом прикреплен к испарительной емкости 130. Соответственно, поток 115 выходного продукта реактора может выходить из реактора 110, сразу транспортироваться через экструдер 120 и выгружаться во впускное отверстие 131 испарительной емкости 130. Хотя это и не показано на чертежах, экструдер 120 может быть установлен непосредственно на реакторе 110 и/или испарительной емкости 130 с помощью одного или нескольких сильфонных соединений, обеспечивающих свободу тепловой деформации экструдера 120.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения первый конец 120А экструдера 120 может быть непосредственно присоединен или иным образом прикреплен к выпускному отверстию 111 реактора 110. Между выпускным отверстием 111 реактора и первым концом 120А экструдера 120 по потоку 115 выходного продукта реактора может быть установлен один или несколько запорных клапанов (на схеме показано два запорных клапана) 114А, 114В. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения между двумя запорными клапанами 114А, 114В может быть расположен элемент для создания герметичного затвора, непроницаемого для текучей среды, такой как поворотная заслонка 116, показанная на фиг.2. Поворотная заслонка 116 может использоваться вместе с запорными клапанами 114А, 114В для перекрытия потока 115 выходного продукта между реактором 110 и экструдером 120. При перекрытии выходного потока реактор 110 может быть изолирован от экструдера 120, что позволяет проводить работы по очистке или иного рода обслуживанию реактора, не загрязняя экструдер 120 и не нарушая его состояния иным образом. Например, реактор 110 можно очищать одним или несколькими подходящими растворителями для удаления нежелательных отложений каучука, не позволяя растворителю(-ям) поступать в экструдер 120 или испарительную емкость 130.

Во время работы температуру в экструдере 120 предпочтительно поддерживать выше температуры неустойчивости суспензии, чтобы способствовать агломерации полимерных частиц. Например, полимерная суспензия внутри экструдера может иметь температуру, составляющую примерно от  $-86^{\circ}\text{C}$  примерно до  $-40^{\circ}\text{C}$  в зависимости от состава разбавителя или смеси разбавителей. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения полимерная суспензия имеет температуру, составляющую примерно от  $-86^{\circ}\text{C}$  примерно до  $-50^{\circ}\text{C}$ . В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения полимерная суспензия имеет температуру, составляющую примерно от  $-86^{\circ}\text{C}$  примерно до  $-60^{\circ}\text{C}$ .

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения температуру суспензии внутри экструдера 120 поддерживают выше температуры неустойчивости суспензии. Как отмечено выше, температура неустойчивости суспензии - это температура, выше которой суспензия является неустойчивой, ее частицы слипаются в

агломераты с образованием макроскопически больших масс, и их взвешивание или повторное взвешивание в разбавителе или смеси разбавителей уже невозможно. Температуру суспензии предпочтительно поддерживать выше температуры неустойчивости суспензии по меньшей мере на 1°C, 2°C, 3°C, 4°C, 5°C или примерно на 10°C.

Для управления температурой внутри экструдера 120 вокруг экструдера 120 можно организовать или расположить иным образом одну или несколько паровых линий 40. Например, экструдер 120 может иметь три или более паровые линии 40А, 40В, 40С, сообщающиеся с экструдером 120. Каждая паровая линия 40А, 40В, 40С может сообщаться с одной или несколькими зонами экструдера 120 (на чертежах не показаны). Экструдер 120 может иметь любое число зон, включая одну, две, три, четыре, пять, шесть, семь или восемь зон, в зависимости от размера и длины ствола экструдера.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения для облегчения изготовления экструдера 120 он может быть выполнен состоящим из собираемых в один агрегат секций, каждая из которых имеет одну или несколько зон. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения экструдер 120 может содержать пару находящихся в зацеплении шнеков, вращающихся в одном направлении и расположенных внутри ствола, и узел привода (на чертежах не показан) для приведения шнеков во вращение. Каждый шнек может иметь один или несколько каналов и набор витков. Витки набора могут быть выполнены с определенным углом установки для обеспечения возможности вытеснения суспензии каучука через экструдер 120 и могут быть расположены с зазором между собой для обеспечения возможности продавливания суспензии таким образом, чтобы высоковязкая фаза каучука продвигалась вперед, а маловязкая жидкая реакционная среда могла просачиваться назад по каналам шнеков. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения набор витков может иметь первую зону, в которой витки расположены на расстоянии, обеспечивающем размещение относительно большого объема жидкой реакционной среды, проходящей через экструдер 120. Дальше по длине экструдера, в направлении его второго конца 120В, набор витков может иметь вторую зону, в которой витки расположены ближе друг к другу. Такое изменение угла установки витков создает градиент давления, приводящий к отделению жидкой реакционной среды. Это позволяет разделять в экструдере 120 полимер и реакционную среду.

Два набора витков находятся во взаимном зацеплении таким образом, что вершина одного витка из одного набора витков скользит по поверхности соседнего витка из второго набора витков. Для синхронизации вращательного движения шнеков может использоваться узел привода. В конкретном осевом положении первый и второй наборы витков при вращении шнеков попеременно очищают друг друга. Самоочищение находящихся в зацеплении шнеков, вращающихся в одном направлении, позволяет предотвратить налипание каучука на поверхностях внутри экструдера 120, таким образом препятствуя забиванию экструдера. Типичная конфигурация экструдера и другие подробности конструкции и функционирования экструдера описаны в публикации US 2005/0187366 А1.

Во время работы системы суспензия каучука может выгружаться из реактора 110 в виде потока 115 выходного продукта реактора и транспортироваться через экструдер 120. Находящуюся внутри экструдера 120 текучую среду, например разбавитель и непрореагировавшие мономеры, можно отделять в экструдере 120 и

рециркулировать, направляя ее в реактор 110 в виде одного или нескольких потоков 122 по соответствующим трубопроводам, сообщающимся с одним или несколькими зонами экструдера 120. Текучую среду, например разбавитель и непрореагировавшие мономеры, можно испарять или иным образом выделять из полимерной суспензии с использованием механической энергии от экструдера 120 или тепловой энергии (т.е. теплоты) подводимой к экструдеру 120 по одной или нескольким паровым линиям (на чертеже показаны три линии 40А, 40В, 40С).

Полимер и остаточная жидкая реакционная среда, продолжающие движение через экструдер 120, в конечном итоге попадают в испарительную емкость 130 и входят в контакт с горячей водой внизу испарительной емкости 130, после чего разбавитель и остаточные мономеры испаряются. Испарившиеся разбавитель и мономер(-ы) можно вытягивать из испарительной емкости 130 в виде выводимого через верх емкости потока 135.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения вблизи первого конца 120А экструдера 120, например, вдоль его первой зоны, может быть расположен второй экструдер 128, например двухшнековый экструдер вытесняющего действия со шнеками, находящимися в зацеплении и вращающимися в противоположных направлениях. Типичным двухшнековым экструдером вытесняющего действия со шнеками, находящимися в зацеплении и вращающимися в противоположных направлениях, является экструдер Mech Filt™ производства фирмы NFM/Welding Engineers Inc (г.Массиллон, штат Огайо, США). Двухшнековый экструдер 128 вытесняющего действия со шнеками, вращающимися в противоположных направлениях, может иметь узкие зазоры между шнеками и между витками шнеков и стволом, через которые может проходить маловязкая жидкость, но не каучук. Таким образом, каучук удерживается внутри экструдера 120, а отделенную от него жидкую реакционную среду можно выпускать или возвращать в виде потока 122 в реактор 110 или испарительную емкость 130.

На фиг.3 представлен увеличенный фрагмент технологической схемы, иллюстрирующий еще одну типичную конфигурацию экструдера согласно одному или нескольким описываемым вариантам осуществления изобретения. Как показано на чертеже, по меньшей мере участок экструдера 120 может быть расположен проходящим через испарительную емкость 130. Как описано выше, экструдер 120 может содержать пару находящихся в зацеплении шнеков, вращающихся в одном направлении и расположенных внутри ствола, и узел 127 привода для приведения шнеков во вращение. Экструдер 120 также может иметь отверстие 123, выполненное внизу ствола для того, чтобы суспензия каучука падала непосредственно в ванну горячей воды внутри испарительной емкости 130. Предпочтительным является расположение отверстия 123 примерно в середине испарительной емкости 130. Для предотвращения прохождения суспензии каучука мимо отверстия 123 шнеки могут включать в себя набор витков обратного действия (на чертежах не показаны), расположенных за отверстием 123. Витки обратного действия могут быть выполнены с таким углом установки, чтобы выдавливать суспензию каучука обратно в экструдер 120 и наружу через отверстие 123.

Как показано на фиг.3, экструдер 120 может иметь дополнительные паровые линии 40D, 40E, сообщающиеся с ним у второго конца 120В экструдера 120. Как показано на чертеже, второй конец 120В экструдера 120 расположен со стороны испарительной емкости 130, противоположной первому концу 120А экструдера 120. Паровые линии 40D, 40E могут обеспечивать управление температурой у второго

конца 120В экструдера 120 для предотвращения его забивания. Второй конец 120В экструдера 120 также может иметь одно или несколько выпускных отверстий для вывода потоков 122, способствующего разделению суспензии каучука.

#### Мономеры, сомономеры и полимеры

5 К подходящим мономерам и/или сомономерам могут относиться один или несколько олефинов, альфа-олефинов, дизамещенных олефинов, изоолефинов, сопряженных диенов, несопряженных диенов, стирольных соединений и/или замещенных стирольных соединений и виниловых простых эфиров. Соединения на  
10 основе стирола могут быть замещенными (в кольцо) алкильной, арильной, галогеновой или алкоксидной группой. Предпочтительно, чтобы мономер или сомономер содержал от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительнее от 2 до 9, еще предпочтительнее от 3 до 9 атомов углерода. В качестве примеров предпочтительных  
15 олефинов можно назвать стирол, пара-алкилстирол, пара-метилстирол, альфа-метилстирол, дивинилбензол, диизопропенилбензол, изобутилен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-пентен, изопрен, бутадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, бета-пинен, мирцен, 6,6-диметилфульвен, гексадиен, циклопентадиен, пиперилен, метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир, а также  
20 подобные соединения.

Также могут использоваться два или более мономера. Например, два или более мономера могут использоваться для получения блок-сополимера. К  
предпочтительным блок-сополимерам относятся сополимеры стирольных соединений,  
25 таких как стирол, пара-метилстирол, альфа-метилстирол, и диолефины C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, такие как изопрен, бутадиен и иные подобные соединения. В частности, предпочтительные комбинации мономеров включают изобутилен и пара-метилстирол; изобутилен и изопрен, а также гомополимеры изобутилена.

Мономеры могут присутствовать в полимеризационной среде в количестве,  
30 составляющем от 75 до 0,01 мас.% в одном варианте осуществления изобретения, или от 60 до 0,1 мас.%, или от 40 до 0,2 мас.%, или от 30 до 0,5 мас.%, или от 20 до 0,8 мас.%, или от 15 до 1 мас.% в одном или нескольких вариантах осуществления изобретения.

В одном варианте осуществления изобретения бутильные полимеры получают  
35 взаимодействием смеси сомономеров, содержащей по меньшей мере (1) мономерный компонент на основе изоолефина C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, такой как изобутен, с (2) мультиолефином, или мономерным компонентом на основе сопряженного диена. Содержание изоолефина в общей смеси сомономеров может составлять от 70 до 99,5 мас.% или  
40 от 85 до 99,5 мас.%. В еще одном варианте осуществления изобретения содержание изоолефина может составлять от 92 до 99,5 мас.%. Содержание компонента на основе сопряженного диена в смеси сомономеров может составлять от 30 до 0,5 мас.% в одном варианте осуществления изобретения и от 15 до 0,5 мас.% в другом варианте. В  
45 еще одном варианте осуществления изобретения доля сопряженного диена в смеси сомономеров составляет от 8 до 0,5 мас.%. Изоолефин C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> может представлять собой одно или несколько из следующих веществ: изобутен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен и 4-метил-1-пентен. Мультиолефин может представлять собой сопряженный диен C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>, такой как изопрен, бутадиен, 2,3-  
50 диметил-1,3-бутадиен, бета-пинен, мирцен, 6,6-диметилфульвен, гексадиен, циклопентадиен и пиперилен. В одном из вариантов осуществления изобретения бутилкаучуковый полимер получают взаимодействием изобутилена в количестве от 85 до 99,5 мас.% с изопреном в количестве от 15 до 0,5 мас.% или взаимодействием

изобутилена в количестве от 95 до 99,5 мас.% с изопреном в количестве от 5,0 до 0,5 мас.%.

Настоящее изобретение дополнительно относится к тримерам и тетрамерам, включающим любую комбинацию мономеров, перечисленных выше.

5 Предпочтительные тримеры и тетрамеры включают полимеры, включающие изобутилен, изопрен и дивинилбензол, полимеры, включающие изобутилен, пара-алкилстирол (предпочтительно пара-метилстирол) и изопрен, полимеры, включающие циклопентадиен, изобутилен и пара-алкилстирол (предпочтительно пара-метилстирол), полимеры изобутилена, циклопентадиена и изопрена, полимеры, включающие циклопентадиен, изобутилен и метилциклопентадиен, полимеры, включающие изобутилен, пара-метилстирол и циклопентадиен.

Любую комбинацию мономеров можно использовать для получения тройных полимеров (тримеров) и четверных полимеров (тетрамеров). Предпочтительные тримеры и тетрамеры включают полимеры, содержащие изобутилен, изопрен и дивинилбензол, полимеры, содержащие изобутилен, пара-алкилстирол (предпочтительно пара-метилстирол) и изопрен, полимеры, содержащие циклопентадиен, изобутилен, и пара-алкилстирол (предпочтительно пара-метилстирол), полимеры изобутилена, циклопентадиена и изопрена, полимеры, содержащие циклопентадиен, изобутилен и метилциклопентадиен, полимеры, содержащие изобутилен, пара-метилстирол и циклопентадиен.

#### Катализатор

Катализатор может включать в себя любую кислоту Льюиса кислота на основе металлов 4-й, 5-й, 13-й, 14-й и 15-й групп периодической таблицы элементов, в том числе бора, алюминия, галлия, индия, титана, циркония, олова, ванадия, мышьяка, сурьмы и висмута. К типичным катализаторам относятся трихлорид алюминия, трибромид алюминия, этилалюминийдихлорид, этилалюминийсесквихлорид, диэтилалюминийхлорид, метилалюминийдихлорид, метилалюминийсесквихлорид, диметилалюминийхлорид, трифторид бора, тетрахлорид титана и т.д., причем этилалюминийдихлорид и этилалюминийсесквихлорид являются предпочтительными. Также могут использоваться такие кислоты Льюиса, как метилалюмоксан (MAO) и специально разработанные слабо координирующие кислоты Льюиса, такие как  $V(C_6F_5)_3$ . Дополнительная информация относительно кислот Льюиса, применяемых в процессах полимеризации, содержится, например, в международных заявках PCT/US 03/40903 и PCT/US 03/40340.

#### Инициатор

40 Предпочтительными являются инициаторы, которые способны к комплексообразованию в подходящем разбавителе с выбранной кислотой Льюиса с образованием комплекса, который быстро реагирует с олефином, формируя таким образом растущую полимерную цепь. К типичным инициаторам относятся кислоты Бренстеда, такие как  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $RCOOH$  (где R представляет собой алкильную группу), и алкилгалогениды, такие как  $(CH_3)_3CCl$ ,  $C_6H_5C(CH_3)_2Cl$  и (2-хлор-2,4,4-триметилпентан). Также могут применяться комплексы переходных металлов, такие как металлоцены и другие такие материалы, которые могут действовать в качестве каталитических систем с единым центром полимеризации на металле, например после активации слабо координирующими кислотами Льюиса или солями кислот Льюиса.

50 В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения инициатор может включать в себя одно или несколько соединений из числа галогенида водорода, карбоновой кислоты, галогенида карбоновой кислоты, сульфоновой кислоты, спирта,

фенола, третичного алкилгалогенида, третичного аралкилгалогенида, третичного сложного алкилового эфира, третичного сложного аралкилового эфира, третичного простого алкилового эфира, третичного простого аралкилового эфира, алкилгалогенида, арилгалогенида, алкиларилгалогенида и галогенида арилалкиловой

кислоты.  
 Как известно специалисту, приведенный выше перечень инициаторов не является исчерпывающим и представлен для иллюстрации. Дополнительная информация относительно инициатора(-ов), применяемых в процессах полимеризации, содержится, например, в международных заявках PCT/US 03/40903 и PCT/US 03/40340.

#### Фторуглеводороды

Термин "фторуглеводороды" (ФУВ) в контексте изобретения относится к насыщенным или ненасыщенным соединениям, по существу состоящим из водорода, углерода и фтора, при условии наличия у них по меньшей мере одного атома углерода, по меньшей мере одного атома водорода и по меньшей мере одного атома фтора. По меньшей мере в одном конкретном варианте осуществления изобретения один или несколько фторуглеводородов могут быть представлены формулой:  $C_xH_yF_z$ , где  $x$  - целое число от 1 до 40, или от 1 до 30, или от 1 до 20, или от 1 до 10, или от 1 до 6, или от 2 до 20, или от 3 до 10, или от 3 до 6, наиболее предпочтительно от 1 до 3, а  $y$  и  $z$  - целые числа, по меньшей мере равные единице.

К типичным фторуглеводородам относятся: фторметан; дифторметан; трифторметан; фторэтан; 1,1-дифторэтан; 1,2-дифторэтан; 1,1,1-трифторэтан; 1,1,2-трифторэтан; 1,1,1,2-тетрафторэтан; 1,1,2,2-тетрафторэтан; 1,1,1,2,2-пентафторэтан; 1-фторпропан; 2-фторпропан; 1,1-дифторпропан; 1,2-дифторпропан; 1,3-дифторпропан; 2,2-дифторпропан; 1,1,1-трифторпропан; 1,1,2-трифторпропан; 1,1,3-трифторпропан; 1,2,2-трифторпропан; 1,2,3-трифторпропан; 1,1,1,2-тетрафторпропан; 1,1,1,3-тетрафторпропан; 1,1,2,2-тетрафторпропан; 1,1,2,3-тетрафторпропан; 1,1,3,3-тетрафторпропан; 1,2,2,3-тетрафторпропан; 1,1,1,2,2-пентафторпропан; 1,1,1,2,3-пентафторпропан; 1,1,1,3,3-пентафторпропан; 1,1,2,2,3-пентафторпропан; 1,1,2,3,3-пентафторпропан; 1,1,1,2,2,3-гексафторпропан; 1,1,1,2,3,3-гексафторпропан; 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан; 1,1,1,2,2,3,3-гептафторпропан; 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан; 1-фторбутан; 2-фторбутан; 1,1-дифторбутан; 1,2-дифторбутан; 1,3-дифторбутан; 1,4-дифторбутан; 2,2-дифторбутан; 2,3-дифторбутан; 1,1,1-трифторбутан; 1,1,2-трифторбутан; 1,1,3-трифторбутан; 1,1,4-трифторбутан; 1,2,2-трифторбутан; 1,2,3-трифторбутан; 1,3,3-трифторбутан; 2,2,3-трифторбутан; 1,1,1,2-тетрафторбутан; 1,1,1,3-тетрафторбутан; 1,1,1,4-тетрафторбутан; 1,1,2,2-тетрафторбутан; 1,1,2,3-тетрафторбутан; 1,1,2,4-тетрафторбутан; 1,1,3,3-тетрафторбутан; 1,1,3,4-тетрафторбутан; 1,1,4,4-тетрафторбутан; 1,2,2,3-тетрафторбутан; 1,2,2,4-тетрафторбутан; 1,2,3,3-тетрафторбутан; 1,2,3,4-тетрафторбутан; 2,2,3,3-тетрафторбутан; 1,1,1,2,2-пентафторбутан; 1,1,1,2,3-пентафторбутан; 1,1,1,2,4-пентафторбутан; 1,1,1,3,3-пентафторбутан; 1,1,1,3,4-пентафторбутан; 1,1,1,4,4-пентафторбутан; 1,1,2,2,3-пентафторбутан; 1,1,2,2,4-пентафторбутан; 1,1,2,3,3-пентафторбутан; 1,1,2,4,4-пентафторбутан; 1,1,3,3,4-пентафторбутан; 1,2,2,3,3-пентафторбутан; 1,2,2,3,4-пентафторбутан; 1,1,1,2,2,3-гексафторбутан; 1,1,1,2,2,4-гексафторбутан; 1,1,1,2,3,3-гексафторбутан; 1,1,1,2,3,4-гексафторбутан; 1,1,1,2,4,4-гексафторбутан; 1,1,1,3,3,4-гексафторбутан; 1,1,1,3,4,4-гексафторбутан; 1,1,1,4,4,4-гексафторбутан; 1,1,2,2,3,3-гексафторбутан; 1,1,2,2,3,4-гексафторбутан; 1,1,2,2,4,4-гексафторбутан; 1,1,2,3,3,4-гексафторбутан; 1,1,2,3,4,4-гексафторбутан; 1,2,2,3,3,4-гексафторбутан; 1,1,1,2,2,3,3-гептафторбутан; 1,1,1,2,2,4,4-

гептафторбутан; 1,1,1,2,2,3,4-гептафторбутан; 1,1,1,2,3,3,4-гептафторбутан; 1,1,1,2,3,4,4-  
 гептафторбутан; 1,1,1,2,4,4,4-гептафторбутан; 1,1,1,3,3,4,4-гептафторбутан;  
 1,1,1,2,2,3,3,4-октафторбутан; 1,1,1,2,2,3,4,4-октафторбутан; 1,1,1,2,3,3,4,4-  
 октафторбутан; 1,1,1,2,2,4,4,4-октафторбутан; 1,1,1,2,3,4,4,4-октафторбутан;  
 5 1,1,1,2,2,3,3,4,4-нонафторбутан; 1,1,1,2,2,3,4,4,4-нонафторбутан; 1-фтор-2-  
 метилпропан; 1,1-дифтор-2-метилпропан; 1,3-дифтор-2-метилпропан; 1,1,1-трифтор-2-  
 метилпропан; 1,1,3-трифтор-2-метилпропан; 1,3-дифтор-2-(фторметил)пропан; 1,1,1,3-  
 тетрафтор-2-метилпропан; 1,1,3,3-тетрафтор-2-метилпропан; 1,1,3-трифтор-2-  
 10 (фторметил)пропан; 1,1,1,3,3-пентафтор-2-метилпропан; 1,1,3,3-тетрафтор-2-  
 (фторметил)пропан; 1,1,1,3-тетрафтор-2-(фторметил)пропан; фторциклобутан; 1,1-  
 дифторциклобутан; 1,2-дифторциклобутан; 1,3-дифторциклобутан; 1,1,2-  
 трифторциклобутан; 1,1,3-трифторциклобутан; 1,2,3-трифторциклобутан; 1,1,2,2-  
 тетрафторциклобутан; 1,1,3,3-тетрафторциклобутан; 1,1,2,2,3-пентафторциклобутан;  
 15 1,1,2,3,3-пентафторциклобутан; 1,1,2,2,3,3-гексафторциклобутан; 1,1,2,2,3,4-  
 гексафторциклобутан; 1,1,2,3,3,4-гексафторциклобутан; 1,1,2,2,3,3,4-  
 гептафторциклобутан; а также смеси этих веществ, включая ненасыщенные ФУВ,  
 описанные ниже. К особенно предпочтительным ФУВ относятся дифторметан,  
 20 трифторметан, 1,1-дифторэтан, 1,1,1-трифторэтан, фторметан и 1,1,1,2-тетрафторэтан.  
 К типичным ненасыщенным фторуглеводородам относятся: винилфторид; 1,1-  
 дифторэтен; 1,2-дифторэтен; 1,1,2-трифторэтен; 1-фторпропен, 1,1-дифторпропен; 1,2-  
 дифторпропен; 1,3-дифторпропен; 2,3-дифторпропен; 3,3-дифторпропен; 1,1,2-  
 трифторпропен; 1,1,3-трифторпропен; 1,2,3-трифторпропен; 1,3,3-трифторпропен;  
 25 2,3,3-трифторпропен; 3,3,3-трифторпропен; 1-фтор-1-бутен; 2-фтор-1-бутен; 3-фтор-1-  
 бутен; 4-фтор-1-бутен; 1,1-дифтор-1-бутен; 1,2-дифтор-1-бутен; 1,3-дифторпропен; 1,4-  
 дифтор-1-бутен; 2,3-дифтор-1-бутен; 2,4-дифтор-1-бутен; 3,3-дифтор-1-бутен; 3,4-  
 дифтор-1-бутен; 4,4-дифтор-1-бутен; 1,1,2-трифтор-1-бутен; 1,1,3-трифтор-1-бутен;  
 30 1,1,4-трифтор-1-бутен; 1,2,3-трифтор-1-бутен; 1,2,4-трифтор-1-бутен; 1,3,3-трифтор-1-  
 бутен; 1,3,4-трифтор-1-бутен; 1,4,4-трифтор-1-бутен; 2,3,3-трифтор-1-бутен; 2,3,4-  
 трифтор-1-бутен; 2,4,4-трифтор-1-бутен; 3,3,4-трифтор-1-бутен; 3,4,4-трифтор-1-бутен;  
 4,4,4-трифтор-1-бутен; 1,1,2,3-тетрафтор-1-бутен; 1,1,2,4-тетрафтор-1-бутен; 1,1,3,3-  
 тетрафтор-1-бутен; 1,1,3,4-тетрафтор-1-бутен; 1,1,4,4-тетрафтор-1-бутен; 1,2,3,3-  
 35 тетрафтор-1-бутен; 1,2,3,4-тетрафтор-1-бутен; 1,2,4,4-тетрафтор-1-бутен; 1,3,3,4-  
 тетрафтор-1-бутен; 1,3,4,4-тетрафтор-1-бутен; 1,4,4,4-тетрафтор-1-бутен; 2,3,3,4-  
 тетрафтор-1-бутен; 2,3,4,4-тетрафтор-1-бутен; 2,4,4,4-тетрафтор-1-бутен; 3,3,4,4-  
 тетрафтор-1-бутен; 3,4,4,4-тетрафтор-1-бутен; 1,1,2,3,3-пентафтор-1-бутен; 1,1,2,3,4-  
 40 пентафтор-1-бутен; 1,1,2,4,4-пентафтор-1-бутен; 1,1,3,3,4-пентафтор-1-бутен; 1,1,3,4,4-  
 пентафтор-1-бутен; 1,1,4,4,4-пентафтор-1-бутен; 1,2,3,3,4-пентафтор-1-бутен; 1,2,3,4,4-  
 пентафтор-1-бутен; 1,2,4,4,4-пентафтор-1-бутен; 2,3,3,4,4-пентафтор-1-бутен; 2,3,4,4,4-  
 пентафтор-1-бутен; 3,3,4,4,4-пентафтор-1-бутен; 1,1,2,3,3,4-гексафтор-1-бутен;  
 45 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1-бутен; 1,1,2,4,4,4-гексафтор-1-бутен; 1,2,3,3,4,4-гексафтор-1-  
 бутен; 1,2,3,4,4,4-гексафтор-1-бутен; 2,3,3,4,4,4-гексафтор-1-бутен; 1,1,2,3,3,4,4-  
 гептафтор-1-бутен; 1,1,2,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен; 1,1,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен;  
 1,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен; 1-фтор-2-бутен; 2-фтор-2-бутен; 1,1-дифтор-2-бутен;  
 1,2-дифтор-2-бутен; 1,3-дифтор-2-бутен; 1,4-дифтор-2-бутен; 2,3-дифтор-2-бутен; 1,1,1-  
 50 трифтор-2-бутен; 1,1,2-трифтор-2-бутен; 1,1,3-трифтор-2-бутен; 1,1,4-трифтор-2-бутен;  
 1,2,3-трифтор-2-бутен; 1,2,4-трифтор-2-бутен; 1,1,1,2-тетрафтор-2-бутен; 1,1,1,3-  
 тетрафтор-2-бутен; 1,1,1,4-тетрафтор-2-бутен; 1,1,2,3-тетрафтор-2-бутен; 1,1,2,4-  
 тетрафтор-2-бутен; 1,2,3,4-тетрафтор-2-бутен; 1,1,1,2,3-пентафтор-2-бутен; 1,1,1,2,4-



пентафтор-2-бутен; 1,1,1,3,4-пентафтор-2-бутен; 1,1,1,4,4-пентафтор-2-бутен; 1,1,2,3,4-пентафтор-2-бутен; 1,1,2,4,4-пентафтор-2-бутен; 1,1,1,2,3,4-гексафтор-2-бутен; 1,1,1,2,4,4-гексафтор-2-бутен; 1,1,1,3,4,4-гексафтор-2-бутен; 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен; 1,1,2,3,4,4-гексафтор-2-бутен; 1,1,1,2,3,4,4-гептафтор-2-бутен; 1,1,1,2,4,4,4-гептафтор-2-бутен; а также смеси этих веществ, включая насыщенные ФУВ, описанные выше.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения разбавитель представляет собой или содержит соединения, не являющиеся перфорированными. Перфорированные соединения включают соединения, состоящие из углерода и фтора. Вместе с тем, в одном или нескольких вариантах осуществления изобретения, когда разбавитель является смесью, такая смесь может включать перфорированные соединения, и предпочтительно, чтобы катализатор, мономер и разбавитель присутствовали в одной фазе или чтобы вышеупомянутые компоненты были способны смешиваться с разбавителем, как подробнее описано ниже.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения один или несколько ФУВ может применяться в сочетании с другим разбавителем или смесью разбавителей. Типичные разбавители включают в себя углеводороды, в частности гексаны и гептаны, галогенированные, в частности хлорированные, углеводороды и иные подобные соединения. Конкретные примеры включают в себя, не ограничиваясь этим: пропан, изобутан, пентан, метилциклопентан, изогексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилбутан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилпентан, 2,2-диметилпентан, 2,3-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 3,3-диметилпентан, 2-метилгептан, 3-этилгексан, 2,5-диметилгексан, 2,2,4-триметилпентан, октан, гептан, бутан, этан, метан, нонан, декан, додекан, ундекан, гексан, метилциклогексан, циклопропан, циклобутан, циклопентан, метилциклопентан, 1,1-диметилциклопентан, цис-1,2-диметилциклопентан, транс-1,2-диметилциклопентан, транс-1,3-диметилциклопентан, этилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, толуол, ксилол, орто-ксилол, пара-ксилол, мета-ксилол, а также галогенированные, предпочтительно хлорированные, еще предпочтительнее фторированные, варианты всех вышеперечисленных соединений. Полезны также бромированные варианты всех вышеперечисленных соединений. Конкретные примеры включают в себя метилхлорид, метиленхлорид, этилхлорид, пропилахлорид, бутилхлорид, хлороформ и т.п.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения в качестве разбавителей в сочетании с ФУВ могут использоваться нереакционно-способные олефины. В качестве примеров, не ограничивающих возможности осуществления изобретения, можно назвать этилен, пропилен и иные аналогичные соединения.

По меньшей мере в одном конкретном варианте осуществления изобретения ФУВ можно использовать с хлорированным углеводородом, таким как метилхлорид. Дополнительные варианты осуществления изобретения предусматривают возможность использования ФУВ в сочетании с гексанами или метилхлоридом и гексанами. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения ФУВ может использоваться в сочетании с одним или несколькими газами, инертными в отношении полимеризации, такими как диоксид углерода, азот, водород, аргон, неон, гелий, криптон, ксенон и/или другие инертные газы, которые при входе в реактор предпочтительно находятся в жидком состоянии. Предпочтительные газы включают в себя диоксид углерода и/или азот.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения ФУВ можно

использовать в сочетании с одним или несколькими нитрованными алканами, включающими нитрованные линейные, циклические и разветвленные алканы C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>. К типичным нитрованным алканам, перечень которых не ограничивает возможностей осуществления изобретения, относятся нитрометан, нитроэтан, нитропропан, нитробутан, нитропентан, нитрогексан, нитрогептан, нитрооктан, нитродекан, нитрононан, нитрододекан, нитроундекан, нитроциклометан, нитроциклоэтан, нитроциклопропан, нитроциклобутан, нитроциклопентан, нитроциклогексан, нитроциклогептан, нитроциклооктан, нитроциклодекан, нитроциклононан, нитроциклододекан, нитроциклоундекан, нитробензол, а также ди- и тринитроварианты вышеперечисленных веществ. Предпочтительным вариантом являются ФУВ, смешанные с нитрометаном.

ФУВ может присутствовать в количестве от 1 до 100 об.% от общего объема разбавителей, либо от 5 до 100 об.%, либо от 10 до 100 об.%, либо от 15 до 100 об.%, либо от 20 до 100 об.%, либо от 25 до 100 об.%, либо от 30 до 100 об.%, либо от 35 до 100 об.%, либо от 40 до 100 об.%, либо от 45 до 100 об.%, либо от 50 до 100 об.%, либо от 55 до 100 об.%, либо от 60 до 100 об.%, либо от 65 до 100 об.%, либо от 70 до 100 об.%, либо от 75 до 100 об.%, либо от 80 до 100 об.%, либо от 85 до 100 об.%, либо от 90 до 100 об.%, либо от 95 до 100 об.%, либо от 97 до 100 об.%, либо от 98 до 100 об.%, либо от 99 до 100 об.%. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения ФУВ можно смешать с одним или несколькими хлорированными углеводородами. В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения ФУВ может быть выбран из группы, состоящей из дифторметана, трифторметана, 1,1-дифторэтана, 1,1,1-трифторэтана и 1,1,1,2-тетрафторэтана, а также их смесей.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения разбавитель или смесь разбавителей могут выбираться, исходя из их растворимости в полимере.

Некоторые разбавители растворимы в полимере. Предпочтительные разбавители обладают слабой растворимостью в полимере или не обладают таковой.

Растворимость в полимере определяют путем формования из полимера пленки толщиной от 50 до 100 мкм, затем ее вымачивания в разбавителе (достаточного для покрытия пленки) в течение четырех часов при -75°C. Пленку удаляют из разбавителя, выдерживают при комнатной температуре в течение 90 секунд для испарения избытка разбавителя с поверхности пленки и взвешивают. Привес определяют как процентное увеличение массы пленки после вымачивания. Разбавитель или смесь разбавителей выбирают таким образом, чтобы полимер обладал привесом меньше 4 мас.%, предпочтительно меньше 3 мас.%, предпочтительно меньше 2 мас.%, предпочтительно меньше 1 мас.%, более предпочтительно меньше 0,5 мас.%.

В одном или нескольких вариантах осуществления изобретения разбавитель или смесь разбавителей могут выбираться из условия, что разность между измеренной температурой стеклования T<sub>g</sub> полимера, содержащего менее 0,1 мас.% любого разбавителя, непрореагировавших мономеров и добавок, и температурой стеклования T<sub>g</sub> полимера, измеренной после формования из него пленки толщиной от 50 до 100 мкм, вымоченной в разбавителе (в достаточной для покрытия пленки степени) в течение четырех часов при -75°C, должна составлять в пределах 15°C. Температуру стеклования определяют методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод хорошо представлен в литературе, например в статье В. Wunderlich, "The Nature of the Glass Transition and its Determination by Thermal Analysis", в Assignment of the Glass Transition, ASTM STP 1249, R.J.Seyler, Ed., American

Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, стр.17-31. Образец готовят так, как это представлено выше, сразу же после вымачивания герметизируют в лотке для образца прибора ДСК и выдерживают при температуре ниже  $-80^{\circ}\text{C}$  непосредственно до момента определения с помощью ДСК. Предпочтительно, чтобы значения  $T_g$  расходились в пределах  $12^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $11^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $10^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $9^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $8^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $7^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $6^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $5^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $4^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $3^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $2^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно в пределах  $1^{\circ}\text{C}$ .

#### Применения

Описанные полимеры обеспечивают химические и физические характеристики, делающие их весьма пригодными во множестве применений. Например, эти полимеры могут быть использоваться в качестве клеев, уплотняющих составов, герметиков и замазок для остекления. Также эти полимеры могут использоваться в качестве пластификаторов в резиновых смесях с бутилкаучуком, бутадиенстирольным каучуком (БСК) и натуральным каучуком. Эти полимеры также широко применяются в смазках в качестве диспергаторов и в материалах для заливки компаундом и наполнения электрических кабелей. В некоторых применениях эти полимеры могут использоваться в жевательной резинке, а также в медицинских применениях, например в качестве уплотнительных приспособлений для фармацевтической продукции, и в технологии изготовления валиков для нанесения краски. Далее, описанные полимеры особенно подходят для покрышек (шин), боковин шин, протекторов шин, шлангов для эксплуатации при высоких температурах и конвейерных лент для работы с горячими материалами. Эти полимеры также пригодны в надувных подушках, пневматических рессорах, пневмобаллонах сильфонного типа, аккумуляторных мешках и фармацевтических укупорочных приспособлениях. Кроме того, эти полимеры пригодны при изготовлении формованных резиновых деталей и находят широкое применение в амортизаторах автомобильных подвесок, в подвесках выхлопных труб и в кузовных опорах.

Описанные полимеры также можно смешивать с одним или несколькими другими полимерами. Например, описанные полимеры можно смешивать с одной или несколькими термопластическими смолами, включая полиэтилен высокой плотности и изотактический полипропилен, для повышения прочности полиолефина. Описанные полимеры также можно смешивать с полиамидами для изготовления другой промышленной продукции.

Как показано на фиг.1, свежие исходные мономеры (т.е. изобутилен и изопрен), направляемые в виде потоков 10, 15, соединяются в расходной емкости 100 для хранения реагента вместе с рециркулируемыми материалами из колонны 162. Расходная емкость 100 для хранения реагента находится при температуре, близкой к окружающей температуре. Смешанный исходный поток 105 подается из расходной емкости 100 к холодильникам 106, 108, где смешанный исходный материал охлаждается до температуры, примерно меньшей  $-90^{\circ}\text{C}$ . Свежий катализатор в виде потока 20 добавляется в емкость 167 вместе с рециркулируемыми материалами, поступающими из колонны 162 в виде потока 164. Этот смешанный поток 164 выходит из расходной емкости 167, охлаждается холодильниками 170, 172 и подается в реактор 110. Внутри реактора 305 полимеризация происходит при температуре, которую обычно поддерживают в интервале примерно от  $-90^{\circ}\text{C}$  примерно до  $-98^{\circ}\text{C}$  с помощью системы охлаждения, использующей испарение жидкого этилена.

Суспензия каучука, получаемая во время полимеризации, выходит из реактора 110 в виде потока 115 выходного продукта реактора. Суспензия каучука, переносимая потоком 115, поступает в экструдер 120 и транспортируется в испарительную емкость 130. Внутри экструдера 120 каучуковая фаза суспензии каучука отделяется выдавливанием от жидкой реакционной среды. Отделенную жидкость (т.е. смесь разбавителей ФУВ/метилхлорид и непрореагировавшие мономеры изобутилена и изопрена) можно рециркулировать сразу в реактор 110 в виде потока 122 или направлять в виде потока 135 на дальнейшее разделение и обработку. Отделенные жидкости (т.е. холодный разбавитель) можно возвращать в реактор 110 в виде потока рециркулята 125. Рециркуляция холодной жидкой реакционной среды в виде потока 125 позволяет снизить потребление энергии на охлаждение исходного мономерного сырья (т.е. потока 105), направляемого в реактор 110.

Суспензия каучука, по меньшей мере частично выделенная из продукта реактора, может быть подвергнута дальнейшему разделению внутри испарительной емкости 130. Внутри испарительной емкости 130 остатки разбавителя и мономеров выпариваются из каучука горячей водой, находящейся при температуре примерно от 50°C до 75°C. Пары разбавителя и мономера отводятся в виде потока 135 и проходят несколько стадий обработки, в том числе сжатие, сушку, очистку и/или конденсацию, после чего большая часть вещества остается в виде очищенной жидкости, которую рециркулируют в виде потоков 163 и/или 164 в емкости 100 или 167, где она смешивается со свежими исходными материалами.

Из испарительной емкости 130 нелетучие компоненты (например, олигомеры и полимерные компоненты) могут транспортироваться в виде суспензии каучука в дегазатор 140 для удаления остаточной текучей среды. Дегазатор 140 содержит паровую и/или водяную ванну, находящуюся при температуре примерно от 40°C примерно до 70°C в зависимости от рабочего давления дегазатора. Выделенная текучая среда, например разбавитель и непрореагировавшие мономеры, удаляются в виде потока 135, выходящего через верх дегазатора 140. Очищенный каучук покидает дегазатор 140 в виде потока 60 водной суспензии. Поток 60 может быть направлен непосредственно на завершающие этапы процесса, описанные выше.

#### Примеры

Сущность изобретения можно проиллюстрировать следующими примерами, не ограничивающими возможностей осуществления изобретения. Приготовили шестнадцать (Примеры 1-16) образцов бутилкаучука в суспензии, содержащей ФУВ или смесь ФУВ и метилхлорида. Также приготовили сравнительный образец бутилкаучука в суспензии, содержащей в качестве разбавителя только метилхлорид (Сравнительный пример 1). Значения температуры неустойчивости суспензий сведены в таблице и отражены на фиг.4, как это поясняется ниже.

Для каждого образца процессы полимеризации проводились в выполненных из нержавеющей стали баках для получения пластмасс, снабженных турбинным колесом с тефлоновым покрытием, установленным на стеклянном валу мешалки, приводимом во вращение внешним смесителем с электрическим приводом. Охлаждение реактора до требуемой температуры реакции осуществляли погружением реактора в сборе в ванну пентана или изогексана в перчаточной камере с инертной атмосферой. Температуру перемешиваемой углеводородной ванны контролировали с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Вся аппаратуру, вводимую в жидкостный контакт с реакционной средой, перед применением высушили при 120°C и охладили в азотной атмосфере. Изобутилен (производства фирм Matheson или ExxonMobil) и метилхлорид (производства

фирмы Air Products) высушили пропусканием соответствующего газа через три колонны из нержавеющей стали, содержавшие оксид бария, подвергли конденсации и собрали в виде жидкостей в камере с осушенной и очищенной атмосферой.

5 Подвергали конденсации и собирали в виде жидкостей в камере с осушенной и очищенной атмосферой оба материала. Изопрен (производства фирмы Aldrich) использовали в том виде, в котором был получен. Исходный раствор HCl (производства фирмы Aldrich, чистота 99%) был приготовлен растворением 10 требуемого количества газообразной HCl в сухом MeCl или ФУВ с достижением 2-3%-ной концентрации по массе. Точное содержание HCl в этом растворе было определено его титрованием водным раствором NaOH известной концентрации по методам, известным специалисту. Фторуглеводороды (1,1,1,2-тетрафторэтан производства 15 фирмы National Refrigerants и 1,1-дифторэтан производства фирмы Technical Propellants) были собраны в виде прозрачных бесцветных жидкостей и использовались в том виде, в котором они были получены. Этилалюминийдихлорид (производства фирмы Aldrich) использовали в виде раствора в углеводороде с концентрацией 1,0 моль/л. Эти растворы либо приобретали готовыми либо готовили из чистого дихлорида этилалюминия.

20 Мономерсодержащий исходный продукт приготовили в выполненном из нержавеющей стали баке для получения пластмасс при требуемой начальной температуре с использованием 105 мл 1,1-дифторэтана, 245 мл метилхлорида, 111 мл изобутилена и 2,8 мл изопрена. Отдельно был приготовлен раствор, содержащий катализатор, из 45 мл 1,1-дифторэтана, 105 мл метилхлорида, 0,568 мл раствора HCl в 25 метилхлориде с концентрацией 0,57 моль/л и 0,999 мл раствора дихлорида этилалюминия в гексане с концентрацией 1,0 моль/л.

Процессы суспензионной сополимеризации проводили путем растворения мономера и сомономера в сжиженном разбавителе или смеси разбавителей при температуре 30 полимеризации с перемешиванием при заданной скорости перемешивания от 800 до 1000 об/мин. Электродвигатель мешалки с процессорным управлением позволял регулировать скорость перемешивания с точностью в пределах 5 об/мин. Растворы инициатора/соинициаторов приготовили в разбавителе или смеси разбавителей, использовавшейся для эксперимента. Растворы инициатора/соинициаторов готовили 35 растворением инициатора в разбавителе или смеси разбавителей и добавлением, при перемешивании, раствора этилалюминийдихлорида с концентрацией 1,0 М. Раствор инициатора/соинициаторов использовали сразу же.

В качестве разбавителей использовали MeCl (метилхлорид), 1,1-дифторэтан и 1,1,1,2- 40 тетрафторэтан. В таблице приведены данные об использовавшемся разбавителе или смесях разбавителей, а также измеренные значения температуры неустойчивости. В примерах, где содержание метилхлорида (третий столбец таблицы) находится между нулем и 100%, речь идет о смесях разбавителей.

45 Затем измеряли температуру неустойчивости суспензии. Для того чтобы приблизиться к температуре неустойчивости с целью оптимизации выбора подходящей начальной температуры процесса полимеризации, результаты которой представлены в таблице, был проведен предварительный эксперимент в соответствующем разбавителе или смеси разбавителей. Температуру полимеризации вначале регулировали таким 50 образом, чтобы удерживать температуру реактора в интервале примерно плюс-минус два градуса относительно начальной температуры реактора. Этот интервал обеспечивал образование устойчивой суспензии каучука и увеличение содержания каучука в реакторе. После достижения устойчивого состояния суспензии продолжали

добавлять катализатор, но уже без благоприятного для устойчивости внешнего охлаждения. В результате температура суспензии медленно повышалась до тех пор, пока суспензия не теряла устойчивость, и в ней начиналось укрупнение частиц твердой фазы. Температуру, при которой суспензия переставала быть устойчивой, регистрировали как температуру неустойчивости суспензии. Полимеризацию начинали при температуре, которая была ниже зарегистрированной температуры неустойчивости примерно на пять-восемь градусов. На фиг.4 дано графическое представление значений температуры неустойчивости суспензии, приведенных в таблице.

Пример	ФУВ	мас.% MeCl	Т-ра неустойчивости, °С
1	1,1-дифторэтан	0	-47
2	1,1-дифторэтан	0	-45,5
3	1,1-дифторэтан	0	-48
4	1,1-дифторэтан	14,6	-52
5	1,1-дифторэтан	14,6	-50
6	1,1-дифторэтан	34,3	-60
7	1,1-дифторэтан	34,3	-61
8	1,1-дифторэтан	49,2	-63
9	1,1-дифторэтан	49,2	-61
10	1,1-дифторэтан	49,2	-63
11	1,1-дифторэтан	49,2	-61
12	1,1-дифторэтан	69,3	-72
13	1,1-дифторэтан	69,3	-69,5
14	1,1,1,2-тетрафторэтан	74,1	-75
15	1,1,1,2-тетрафторэтан	74,1	-76
16	1,1,1,2-тетрафторэтан	62,5	-70
Сравн.1	нет	100	-86
Сравн.1	нет	100	-85

Как показано в таблице, температура неустойчивости суспензии в ФУВ и суспензии в смесях ФУВ с другим разбавителем (Примеры 1-16) находится в интервале от  $-47^{\circ}\text{C}$  до  $-75^{\circ}\text{C}$ . Суспензия в метилхлориде (Сравнительный пример 1) имела температуру неустойчивости в районе  $-85^{\circ}\text{C}$  или  $-86^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, температуры неустойчивости суспензий, содержащих ФУВ, были более высокими по сравнению с суспензиями в метилхлориде. Такие более высокие температуры неустойчивости обеспечивают более широкий диапазон рабочих режимов, гибкость в управлении работой экструдера, снижение энергозатрат и экологическую безопасность процесса, которые недостижимы при использовании суспензий в чистом метилхлориде.

Осуществление изобретения возможно, например, в следующих вариантах:

Вариант 1. Способ производства эластомеров или эластомерных композиций, включающий:

полимеризацию одного или нескольких изоолефинов  $\text{C}_4\text{-C}_7$  и одного или нескольких сомономеров в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов, с получением суспензии, содержащей полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель;

экструдирование суспензии для отделения по меньшей мере части разбавителя от полимерного продукта; и

рециркуляцию отделенного разбавителя на полимеризацию одного или нескольких изоолефинов  $\text{C}_4\text{-C}_7$ .

Вариант 2. Способ по варианту 1, в котором полимерный продукт выбран из

группы, состоящей из сополимера изобутилена и алкилстирола, звездообразного (т.е. имеющего звездообразное разветвление цепочки) бутилкаучука, бутилкаучука и их смесей.

5      Вариант 3. Способ по варианту 1 или 2, в котором полимерный продукт содержит звездообразный бутилкаучук.

Вариант 4. Способ по любому из вариантов 1-3, в котором эластомеры или эластомерные композиции содержат по меньшей мере одно из следующего: сополимер изобутилена и алкилстирола, галогенированный сополимер изобутилена и алкилстирола, звездообразный бутилкаучук, галогенированный звездообразный бутилкаучук, бутилкаучук, галогенированный бутилкаучук и их смеси.

10     Вариант 5. Способ по любому из вариантов 1-4, в котором разбавитель содержит один или несколько фторуглеродов в количестве, составляющем по меньшей мере 10 мас.%.  
15

Вариант 6. Способ по любому из вариантов 1-5, в котором перед экструдированием суспензии ее дополнительно нагревают до температуры, превышающей температуру неустойчивости суспензии на значение, находящееся в интервале от 1°C примерно до 50°C.

20     Вариант 7. Способ по любому из вариантов 1-6, в котором разбавитель содержит 1,1-дифторэтан, 1,1,1,2-тетрафторэтан или оба этих вещества.

Вариант 8. Способ по любому из вариантов 1-7, в котором разбавитель содержит также метилхлорид.

25     Вариант 9. Способ производства эластомеров или эластомерных композиций, включающий:

30     полимеризацию одного или нескольких изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> и одного или нескольких сомономеров в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов, в реакторе, работающем в условиях суспензионной полимеризации;

извлечение выходного продукта реактора, содержащего полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель, из реактора;

35     экструдирование выходного продукта реактора для отделения по меньшей мере части разбавителя и непрореагировавшего мономера от полимерного продукта; и рециркуляцию отделенных разбавителя и непрореагировавшего мономера в реактор.

Вариант 10. Способ по варианту 9, в котором выходной продукт реактора экструдируют с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к реактору.

40     Вариант 11. Способ по варианту 9 или 10, в котором выходной продукт реактора экструдируют с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к отрезку нагреваемого трубопровода, который присоединен непосредственно к реактору.

45     Вариант 12. Способ по любому из вариантов 9-11, в котором полимерный продукт выбран из группы, состоящей из сополимера изобутилена и алкилстирола, звездообразного бутилкаучука, бутилкаучука и их смесей.

Вариант 13. Способ по любому из вариантов 9-12, в котором полимерный продукт содержит звездообразный бутилкаучук.

50     Вариант 14. Способ по любому из вариантов 9-13, в котором эластомеры или эластомерные композиции содержат по меньшей мере одно из следующего: сополимер изобутилена и алкилстирола, галогенированный сополимер изобутилена и алкилстирола, звездообразный бутилкаучук, галогенированный звездообразный бутилкаучук, бутилкаучук, галогенированный бутилкаучук и их смеси.

Вариант 15. Способ по любому из вариантов 9-14, в котором разбавитель содержит один или несколько фторуглеродородов в количестве, составляющем по меньшей мере 10 мас. %.

Вариант 16. Способ по любому из вариантов 9-15, в котором разбавитель содержит также метилхлорид.

Вариант 17. Способ по любому из вариантов 9-16, в котором разбавитель содержит 1,1-дифторэтан, 1,1,1,2-тетрафторэтан или оба этих вещества.

Вариант 18. Способ по любому из вариантов 9-17, в котором перед экструдированием суспензии ее дополнительно нагревают до температуры, превышающей температуру неустойчивости суспензии на значение, находящееся в интервале от 1°C примерно до 50°C.

Вариант 19. Способ производства эластомеров или эластомерных композиций, включающий:

полимеризацию одного или нескольких изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> и одного или нескольких сомономеров в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродородов, в реакторе, работающем в условиях суспензионной полимеризации;

извлечение выходного продукта реактора, содержащего полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель, из реактора;

экструдирование выходного продукта реактора для отделения по меньшей мере части разбавителя и непрореагировавшего мономера от полимерного продукта;

подвод теплоты к выходному продукту реактора для агломерации полимера; и рециркуляцию отделенных разбавителя и непрореагировавшего мономера в реактор.

Вариант 20. Способ по варианту 19, в котором теплоту к выходному продукту реактора подводят во время его экструдирования.

Вариант 21. Способ по варианту 19 или 20, в котором выходной продукт реактора экструдируют с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к реактору.

Вариант 22. Способ по любому из вариантов 19-21, в котором выходной продукт реактора экструдируют с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к отрезку нагреваемого трубопровода, который присоединен непосредственно к реактору.

Вариант 23. Способ по любому из вариантов 19-22, в котором теплоту подводят к одной или нескольким зонам экструдера.

Вариант 24. Способ по любому из вариантов 19-23, в котором отделенный разбавитель рециркулируют из экструдера в реактор.

Вариант 25. Способ по любому из вариантов 19-24, в котором полимерный продукт выбран из группы, состоящей из сополимера изобутилена и алкилстирола, звездообразного бутилкаучука, бутилкаучука и их смесей.

Вариант 26. Способ по любому из вариантов 19-25, в котором теплоту подводят таким образом, чтобы поддерживать температуру суспензии перед ее экструдированием в интервале от значения, на 1°C большего, до значения, примерно на 50°C меньшего температуры неустойчивости суспензии.

Вариант 27. Способ по любому из вариантов 19-26, в котором эластомеры или эластомерные композиции содержат по меньшей мере одно из следующего: сополимер изобутилена и алкилстирола, галогенированный сополимер изобутилена и алкилстирола, звездообразный бутилкаучук, галогенированный звездообразный бутилкаучук, бутилкаучук, галогенированный бутилкаучук и их смеси.



Вариант 28. Способ по любому из вариантов 19-27, в котором разбавитель содержит один или несколько фторуглеродов в количестве, составляющем по меньшей мере 10 мас. %.

Вариант 29. Способ по любому из вариантов 19-28, в котором разбавитель

содержит 1,1-дифторэтан, 1,1,1,2-тетрафторэтан или оба этих вещества.

Вариант 30. Способ по любому из вариантов 19-29, в котором разбавитель содержит также метилхлорид.

Вариант 31. Способ по любому из вариантов 1-30, в котором суспензия имеет

температуру неустойчивости, составляющую по меньшей мере примерно  $-86^{\circ}\text{C}$ .

Вариант 32. Способ по любому из вариантов 1-31, в котором суспензия имеет

температуру неустойчивости, составляющую примерно от  $-40^{\circ}\text{C}$  примерно до  $-84^{\circ}\text{C}$ .

Вариант 33. Способ по любому из вариантов 1-32, в котором суспензия имеет

температуру неустойчивости, составляющую примерно от  $-45^{\circ}\text{C}$  примерно до  $-76^{\circ}\text{C}$ .

Вариант 34. Система для производства эластомеров или эластомерных композиций, содержащая:

сосуд с расположенным в нем средством перемешивания;

экструдер, непосредственно присоединенный своим первым концом по меньшей

мере к одному выпускному отверстию, расположенному в верхней части сосуда;

первый трубопровод, предназначенный для сбора или перемещения пара и

сообщающийся с экструдером; и

второй трубопровод, предназначенный для сбора или перемещения жидкости и

сообщающийся своим первым концом с экструдером, а своим вторым концом - с

сосудом.

Вариант 35. Система по варианту 34, содержащая также средства изоляции сосуда от экструдера.

Вариант 36. Система по варианту 34 или 35, содержащая также средства управления

подводом тепловой энергии к экструдеру.

Вариант 37. Эластомерная композиция, полученная осуществлением процесса,

включающего:

полимеризацию одного или нескольких изоолефинов  $\text{C}_4\text{-C}_7$  и одного или нескольких сомономеров в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько

фторуглеродов, с получением суспензии, содержащей эластомерную композицию, непрореагировавший мономер и разбавитель;

экструдирование суспензии для отделения по меньшей мере части разбавителя от эластомерной композиции; и

рециркуляцию отделенного разбавителя на полимеризацию одного или нескольких изоолефинов  $\text{C}_4\text{-C}_7$ .

Вариант 38. Композиция по варианту 37, в которой эластомерная композиция

выбрана из группы, состоящей из сополимера изобутилена и алкилстирола,

звздообразного бутилкаучука, бутилкаучука и их смесей.

Вариант 39. Композиция по варианту 37 или 38, в которой эластомерная

композиция содержит звездообразный бутилкаучук.

Вариант 40. Композиция по любому из вариантов 37-39, в которой эластомеры или

эластомерные композиции содержат по меньшей мере одно из следующего: сополимер

изобутилена и алкилстирола, галогенированный сополимер изобутилена и

алкилстирола, звездообразный бутилкаучук, галогенированный звездообразный

бутилкаучук, бутилкаучук, галогенированный бутилкаучук и их смеси.

Вариант 41. Композиция по любому из вариантов 37-40, в которой разбавитель

содержит один или несколько фторуглеродов в количестве, составляющем по меньшей мере 10 мас. %.

5 Вариант 42. Композиция по любому из вариантов 37-41, в которой перед экструдированием суспензии ее нагревают до температуры, находящейся в интервале от значения, на 1°С большего, до значения, примерно на 50°С меньшего температуры неустойчивости суспензии.

Вариант 43. Композиция по любому из вариантов 37-42, в которой разбавитель содержит 1,1-дифторэтан, 1,1,1,2-тетрафторэтан или оба этих вещества.

10 Вариант 44. Композиция по любому из вариантов 37-43, в которой разбавитель содержит также метилхлорид.

Вариант 45. Композиция по любому из вариантов 37-44, в которой суспензия имеет температуру неустойчивости, составляющую по меньшей мере примерно -86°С.

15 Вариант 46. Композиция по любому из вариантов 37-45, в которой суспензия имеет температуру неустойчивости, составляющую примерно от -40°С примерно до -84°С.

Вариант 47. Композиция по любому из вариантов 37-46, в которой суспензия имеет температуру неустойчивости, составляющую примерно от -45°С примерно до -76°С.

20 Некоторые варианты осуществления изобретения и его особенности описаны с использованием групп верхних пределов численных значений и нижних пределов численных значений. Следует иметь в виду, что это означает раскрытие интервалов значений, ограниченных любым из этих нижних пределов и любым из этих верхних пределов, если не указано иного. Некоторые нижние пределы, верхние пределы и интервалы указаны в одном или нескольких пунктах формулы изобретения. Всем численным значениям предшествуют слова "примерно" или "приблизительно", учитывающее очевидные для специалиста погрешность эксперимента и разброс значений.

30 В описании различным терминам были даны определения. Если же тот или иной термин, использующийся в формуле изобретения, не определен выше по тексту, его следует толковать в наиболее широком смысле, вкладываемом в него специалистами на основании по меньшей мере одной печатной публикации или выданного патента. Кроме того, любые патенты, методики испытаний и другие документы, на которые в описании приводятся ссылки, являются полностью включенными в описание путем 35 ссылки в той мере, в которой их содержание не противоречит содержанию описания и в отношении всех юрисдикций, в которых такое включение разрешено.

40 Хотя выше были рассмотрены некоторые варианты осуществления изобретения, осуществление изобретения возможно и в других вариантах, не противоречащих его сущности и подпадающих по патентные притязания, сформулированные в формуле изобретения.

### Формула изобретения

45 1. Способ производства эластомеров или эластомерных композиций, включающий: полимеризацию одного или нескольких изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов, в реакторе, работающем в условиях суспензионной полимеризации; извлечение выходного продукта реактора, содержащего полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель, из 50 реактора; нагревание суспензии до температуры, превышающей температуру неустойчивости суспензии на значение, находящееся в интервале от 1°С примерно до 50°С; экструдирование выходного продукта реактора для отделения по меньшей мере части разбавителя и непрореагировавшего мономера от полимерного продукта; и

рециркуляцию отделенных разбавителя и непрореагировавшего мономера в реактор.

2. Способ по п.1, в котором выходной продукт реактора экструдировать с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к реактору.

3. Способ по п.1, в котором выходной продукт реактора экструдировать с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к отрезку нагреваемого трубопровода, который присоединен непосредственно к реактору.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором разбавитель содержит один или несколько фторуглеродов в количестве, составляющем по меньшей мере 10 мас.%.  
10

5. Способ по п.1, в котором разбавитель содержит также метилхлорид.

6. Способ производства эластомеров или эластомерных композиций, включающий: полимеризацию одного или нескольких изоолефинов  $C_4-C_7$  в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов, в реакторе, работающем в условиях суспензионной полимеризации; извлечение выходного продукта реактора, содержащего полимерный продукт, непрореагировавший мономер и разбавитель, из реактора; подвод теплоты к выходному продукту реактора таким образом, чтобы поддерживать его температуру выше температуры неустойчивости выходного продукта реактора на значение в интервале от  $1^{\circ}C$  примерно до  $50^{\circ}C$ ;  
15

экструдирование выходного продукта реактора для отделения по меньшей мере части разбавителя и непрореагировавшего мономера от полимерного продукта; и рециркуляцию отделенных разбавителя и непрореагировавшего мономера в реактор.

7. Способ по п.6, в котором теплоту к выходному продукту реактора подводят во время его экструдирования.

8. Способ по п.6, в котором выходной продукт реактора экструдировать с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к реактору.

9. Способ по п.6, в котором выходной продукт реактора экструдировать с помощью экструдера, присоединенного непосредственно к отрезку нагреваемого трубопровода, который присоединен непосредственно к реактору.  
30

10. Способ по п.6, в котором теплоту подводят к одной или нескольким зонам экструдера.

11. Способ по любому из пп.6-10, в котором разбавитель содержит один или несколько фторуглеродов в количестве, составляющем по меньшей мере 10 мас.%.  
35

12. Способ по п.6, в котором разбавитель содержит также метилхлорид.

13. Способ по п.6, в котором суспензия на выходе из реактора имеет температуру неустойчивости, составляющую по меньшей мере примерно  $-86^{\circ}C$ .

14. Способ по п.6, в котором суспензия на выходе из реактора имеет температуру неустойчивости, составляющую примерно от  $-45^{\circ}C$  примерно до  $-76^{\circ}C$ .  
40

15. Система для производства эластомеров или эластомерных композиций, содержащая: сосуд с расположенным в нем средством перемешивания; экструдер, непосредственно присоединенный своим первым концом по меньшей мере к одному выпускному отверстию, расположенному в верхней части сосуда; первый  
45 трубопровод, предназначенный для сбора или перемещения пара и сообщающийся с экструдером; и второй трубопровод, предназначенный для сбора или перемещения жидкости и сообщающийся своим первым концом с экструдером, а своим вторым концом - с сосудом.

16. Система по п.15, содержащая также средства изоляции сосуда от экструдера.  
50

17. Система по п.15 или 16, содержащая также средства управления подводом тепловой энергии к экструдеру.

18. Эластомерная композиция, полученная осуществлением процесса,

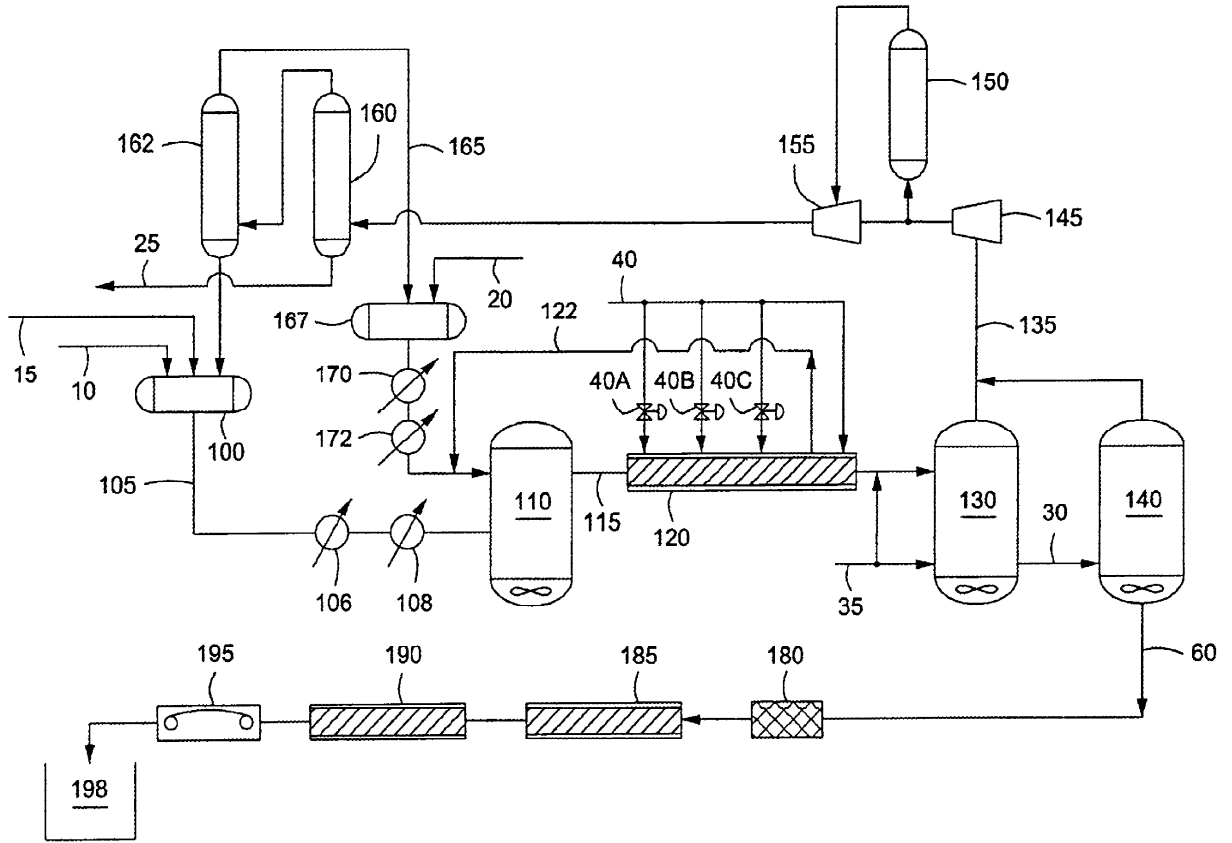
включающего: полимеризацию одного или нескольких изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> и одного или нескольких сомономеров в присутствии разбавителя, содержащего один или несколько фторуглеродов, с получением суспензии, содержащей эластомерную композицию, непрореагировавший мономер и разбавитель; нагревание суспензии до температуры, находящейся в интервале от значения, на 1°С большего, до значения, примерно на 50°С меньшего температуры неустойчивости суспензии, причем суспензия имеет температуру неустойчивости, составляющую по меньшей мере примерно -86°С; экструдирование суспензии для отделения по меньшей мере части разбавителя от эластомерной композиции; и рециркуляцию отделенного разбавителя на полимеризацию одного или нескольких изоолефинов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>.

19. Композиция по п.18, в которой эластомерная композиция выбрана из группы, состоящей из сополимера изобутилена и алкилстирола, звездообразного бутилкаучука, бутилкаучука и их смесей.

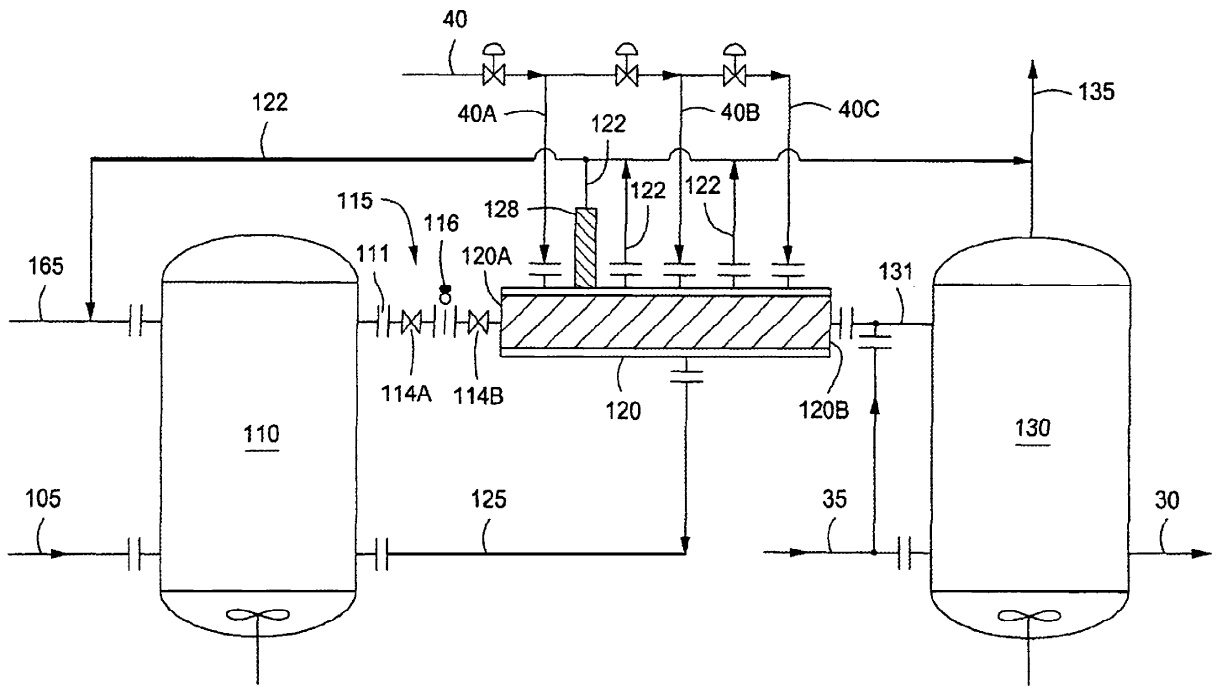
20. Композиция по п.18 или 19, в которой эластомерная композиция содержит звездообразный бутилкаучук.

21. Композиция по п.18, в которой эластомеры или эластомерные композиции содержат по меньшей мере одно из следующего: сополимер изобутилена и алкилстирола, галогенированный сополимер изобутилена и алкилстирола, звездообразный бутилкаучук, галогенированный звездообразный бутилкаучук, бутилкаучук, галогенированный бутилкаучук и их смеси.

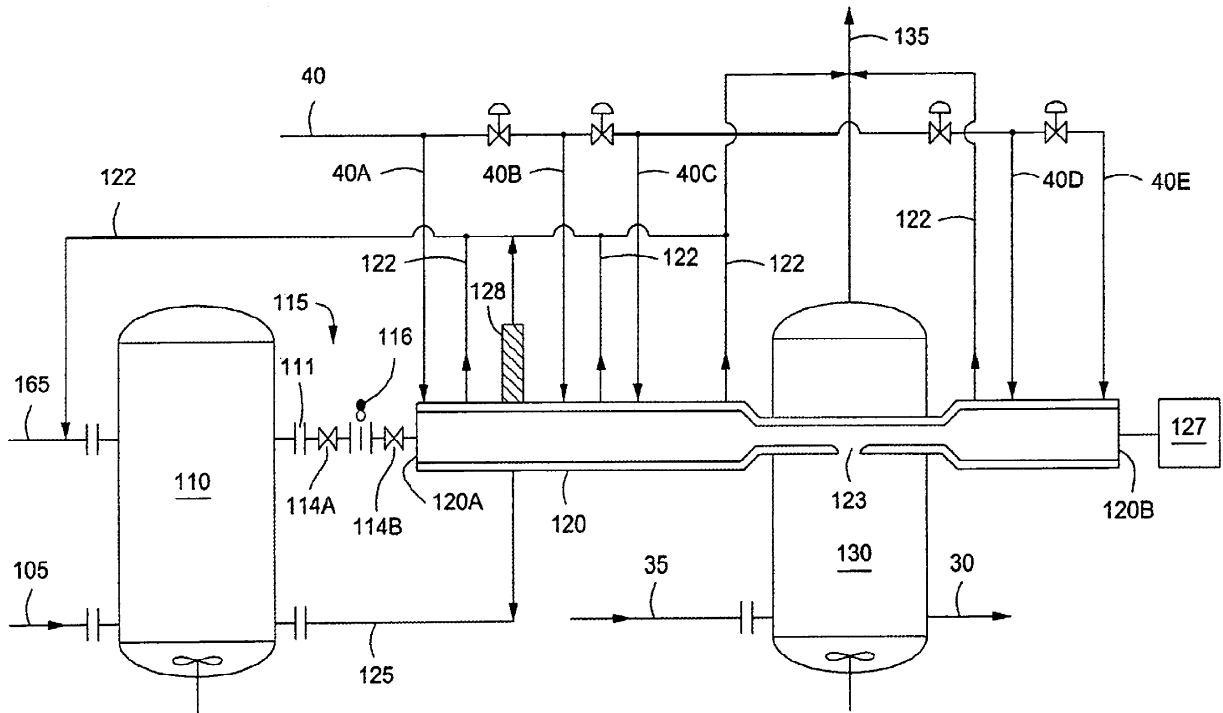
22. Композиция по п.18, в которой суспензия имеет температуру неустойчивости, составляющую примерно от -45°С примерно до -76°С.



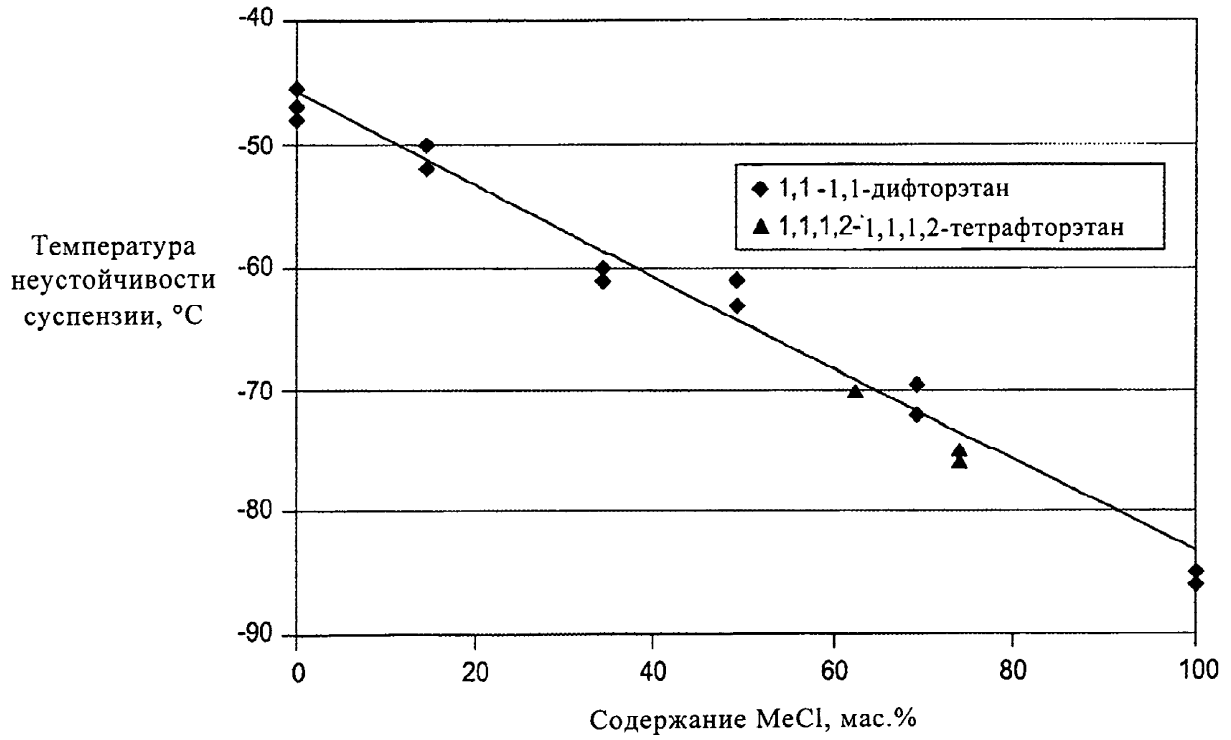
ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4