



(51) МПК  
*C08C 19/44* (2006.01)  
*C08C 2/02* (2006.01)  
*C08F 36/04* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011123900/05, 11.11.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 11.11.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 11.11.2008 US 61/113,301

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2012 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 27.10.2014 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1726598 A1, 29.11.2006. WO 1997006192 A1, 20.02.1997. US 6765065 B2, 20.07.2004. EP 661298 A3, 05.07.1995. EP 1199313 A3, 24.04.2002. RU 2320683 C2, 27.03.2008. RU 2289596 C2, 20.12.2006. RU 2190641 C2, 10.10.2002

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 14.06.2011

(86) Заявка РСТ:  
 US 2009/063961 (11.11.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2010/056694 (20.05.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
 ООО "Юридическая фирма Городиский и  
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

ТИЛЕ Свен (DE),  
 БОЕМ Йохен (DE),  
 ЯНЧ Норберт (DE),  
 БЕРНДТ Кристиане (DE)

(73) Патентообладатель(и):

СТИРОН ЮРОП ГМБХ (СН)

**(54) ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИНТЕРПОЛИМЕРА ИЛИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения модифицированного интерполимера сопряженного диена- $\alpha$ -олефина или модифицированного сопряженного диенового полимера. В процессе получения образуются силанолы, которые необходимо удалить. Способ включает полимеризацию мономеров в присутствии растворителя, возможно, связывание части полимерных цепей агентом сочетания, модификацию полимера модификатором,

растворенным в сухом циклогексане, в реакторе в присутствии растворителя, контакт раствора модифицированного полимера с водой, удаление растворителя из реактора, контакт удаленного растворителя с материалом, содержащим окись алюминия, окись кремния и/или алюмосиликаты. Материал реагирует и/или адсорбирует образующийся силанол, при этом получают очищенный растворитель. Удаляют силанол из растворителя. Проводят рециркуляцию

очищенного растворителя в реактор или в емкость для хранения. Изобретение позволяет улучшить качество получаемого

модифицированного полимера за счет улучшения эффективности и экономичности удаления силанола. 14 з.п. ф-лы, 8 табл.

RU 2 5 3 1 8 2 1 C 2

RU 2 5 3 1 8 2 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08C 19/44* (2006.01)  
*C08C 2/02* (2006.01)  
*C08F 36/04* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011123900/05, 11.11.2009**

(24) Effective date for property rights:  
**11.11.2009**

Priority:

(30) Convention priority:  
**11.11.2008 US 61/113,301**

(43) Application published: **20.12.2012** Bull. № 35

(45) Date of publication: **27.10.2014** Bull. № 30

(85) Commencement of national phase: **14.06.2011**

(86) PCT application:  
**US 2009/063961 (11.11.2009)**

(87) PCT publication:  
**WO 2010/056694 (20.05.2010)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**TILE Sven (DE),  
BOEM Jokhen (DE),  
JaNCh Norbert (DE),  
BERNDT Kristiane (DE)**

(73) Proprietor(s):

**STIRON JuROP GMBKh (CH)**

(54) **PROCESS OF PRODUCING MODIFIED INTERPOLYMER OR MODIFIED POLYMER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a modified interpolymer of a conjugated diene- $\alpha$ -olefin or a modified conjugated diene polymer. The process produces silanols which have to be removed. The method includes polymerising monomers in the presence of a solvent, optionally linking part of the polymer chains with a coupling agent, modifying the polymer with a modifier dissolved in dry cyclohexane in a reactor in the presence of a solvent, contacting the solution of the modified polymer with

water, removing the solvent from the reactor, contacting the removed solvent with a material containing aluminium oxide, silicon oxide and/or aluminosilicates. The material reacts with and/or adsorbs the formed silanol to obtain a purified solvent. The silanol is removed from the solvent. The purified solvent is recycled into the reactor or a storage container.

EFFECT: invention improves the quality of the obtained modified polymer by improving efficiency and lowering the cost of removing silanol.

15 cl, 8 tbl

## ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Данная заявка испрашивает приоритет на основании Предварительной Заявки США № 61/113,301, поданной 11 ноября 2008 года, и которая полностью включена здесь в виде ссылки.

### 5 УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к способу удаления силанола из раствора полимеризации в непрерывном или последовательном периодическом способе получения модифицированного интерполимера сопряженного диена/альфа-олефина или модифицированной композиции сопряженного диенового полимера.

10 Модификаторы для получения модифицированных полимеров включают модификаторы, описанные в следующих источниках: WO2007047943, JP2003-171418, WO03/029299, WO07/047943, Международной Заявке № PCT/US07/087564 и Предварительной Заявке США № 61/059278. В данных источниках описывается применение модификаторов для получения модифицированных полимеров. В основном, 15 модифицированные полимеры содержат связи фосфор-кремний, связи азот-кремний или связи сера-кремний. Модифицированные полимеры и модификаторы могут образовывать силанола при добавлении протолитических агентов, таких как органические кислоты, неорганические кислоты и вода. При непрерывном или последовательном периодическом процессе, силанола рециркулируются вместе с 20 растворителем полимеризации обратно в реактор для последующей полимеризации. Для таких полимеризаций существует необходимость в эффективном способе удаления силанола.

Международная Заявка № WO2003093391 A1 (Реферат) раскрывает материалы с обратимыми фазами (PCM), содержащие, по крайней мере, один верхний слой на 25 поверхности PCM, выбранный из слоя А и слоя В. Слой А состоит, по крайней мере, из одного неорганического вещества, которое выбрано из оксида, гидрата оксида, гидроксида и соли, которое содержит ОН группы. Слой В состоит, по крайней мере, из одного сшивающего агента. Источник также имеет отношение к способам производства для получения поверхностно-модифицированным PCM данного типа и 30 к их применению в подложках.

Международная Заявка № WO2004041398 A2 раскрывает пористые неорганические/органические гомогенные сополимерные гибридные материалы, включая твердые частицы и монолиты, способы их производства и их применение, например, в качестве материалов для хроматографического разделения.

35 Заявка на Патент UK 2199817 А раскрывает раствор для покрытия для получения SiO<sub>2</sub> покрытия, которое не содержит иона галогена. Раствор для покрытия получают за счет реакции алкоксисилана и/или его олигомера с водой в присутствии твердого кислотного катализатора и растворителя.

Японская Заявка на Патент JP11130864 А (Реферат) раскрывает способ получения 40 композиционного продукта неорганического-органического гибрида с неорганическими частицами, способного к эффективному образованию химических связей на поверхностях раздела неорганических-органических гибридов и неорганических частиц. Частицы диспергированны в растворе, содержащем один или два полисилоксана и органоалкоксисилан в органическом растворителе.

45 Публикация США № 2003/0176559 А1 раскрывает гидрофобные дисперсные неорганические оксиды, пригодные для усиления полимерной композиции, например, каучука. Материалы характеризуются следующим: (а) практически отсутствует функциональные группы, способные к химическим реакциям с каучуком; (b) удельная

поверхность по методу БЭТ находится в диапазоне от 40 до 350 м<sup>2</sup>/г; (с) содержание гидроксильных групп находится в диапазоне от 2 до 15 ОН/нм<sup>2</sup>; (d) содержание углерода находится в диапазоне от 0,1 до 6 процентов по весу, что является практически неэкстрагируемым; (е) рН находится в диапазоне от 3 до 10; (f) М1 Стандартная Белая Площадь менее 0,4 процентов, и (g) способность к смачиванию метанолом от 15 до 45 процентов. Также раскрыты композиции, такие как полимеры, отверженные изделия из органической резины, маточные смеси и суспензии, содержащие гидрофобные наполнители.

Японская Заявка на Патент JP2007126332 А (Реферат) раскрывает водоотталкивающую стеклянную пластину, покрытую водоотталкивающими, прозрачными мелкодисперсными частицами, ковалентно связанными с поверхностью пластины. Основная часть поверхности каждой водоотталкивающей, прозрачной, мелкодисперсной частицы покрыта водоотталкивающим покрытием. Часть водоотталкивающих, прозрачных, мелкодисперсных частиц ковалентно связана с поверхностью стеклянной базовой пластины через органическую пленку, часть которой с одной стороны содержит реакционно-способные функциональные группы, и ковалентно связана с поверхностью каждой прозрачной, мелкодисперсной частицы через Si с другой стороны. Органическая пленка, которая содержит реакционно-способные функциональные группы с одной стороны, ковалентно связана с поверхностью стеклянной базовой пластины через Si с другой стороны.

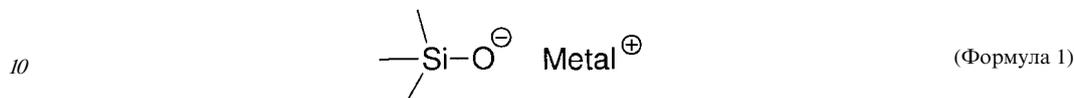
*Cost-Effective Surface Modifications of Silica and Alumina Achieved by Way of a Single In-House Set-Up* (Реферат), А. Taral и др., ASC National Meeting, Март 2003 года, раскрывает пористый силикагель и окись алюминия с модифицированной поверхностью. *Comparison of Octadecyl-Bonded Alumina and Silica for Reverse-Phase High Performance Liquid Chromatography*, J.E. Naky и др., J. of Chromatography, 505 (1990), 307-318, раскрывает хроматографические свойства неподвижной фазы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) октадецил-окиси алюминия (ODA). ODA сравнима с традиционными неподвижными фазами октадецил-силикагеля (ODS).

Если присутствует силанол, то он реагирует с металлалкильными иницирующими соединениями или с цепями живого полимера в процессе анионной полимеризации в растворе сопряженных диенов, предпочтительно, бутадиена, или в процессе анионной сополимеризации в растворе сопряженных диенов с альфа-олефинами, предпочтительно, бутадиена и стирола. В зависимости от концентрации силанола, могут ухудшиться один или несколько следующих аспектов процесса анионной полимеризации: (а) снижается концентрация металлалкильного инициатора, и на инициатор анионной реакции полимеризации или сополимеризации оказывается негативное воздействие, (b) неприемлемо изменяются характеристики молекулярного веса полимера или сополимера, (с) затрудняется долгосрочное производство полимера с соответствующими характеристиками полимера и, как следствие, свойствами полимера, и/или (d) реакция полимеризации преждевременно прекращается до достижения необходимой конверсии мономера. Количество присутствующего активного иницирующего соединения в растворе полимера, при реакции с силанолом, трудно детектируется. Использование дополнительного иницирующего соединения, для корректирования потери инициатора из-за реакции с силанолом, приводит к увеличению затрат на инициатор. Также, использование дополнительной части иницирующего соединения не приводит к продукту, который количественно идентичен продукту, полученному без примеси силанола.

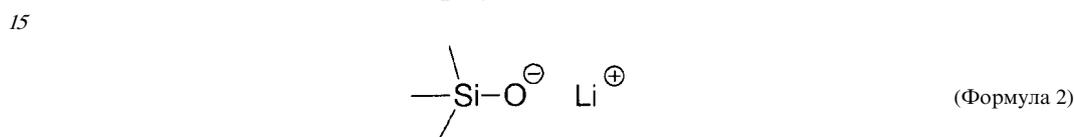
В частности, силанолы образуются, когда модифицированные полимеры и

модификаторы взаимодействуют с водой при температуре от 90°C до 150°C. Такие условия обычно отображают условия при процессе отпарки, что является традиционной стадией выделения полимера.

Обычно силанолы удаляют с использованием повышенной концентрации металлалкильного инициатора; однако данный процесс удаления приводит к образованию силанолатов металлов, содержащих ионные связи, как показано на Формуле 1.



Традиционные иницирующие соединения, например такие как, C1-C6 алкиллитиевые инициаторы, при контакте с силанолами образуют соединения, содержащие ионные связи, как показано на Формуле 2.



Соединения, содержащие связи Формулы 1 или Формулы 2, снова переходят в силанолы, при контакте с водой, которая, например, присутствует на традиционно применяемой стадии процесса выделения полимера. Следовательно, в случае последовательного периодического или непрерывного процесса полимеризации, силанолы с течением времени могут накапливаться в среде проведения полимеризации. Таким образом, в определенный момент, уменьшенное количество иницирующих соединений не сможет быть компенсировано с экономической точки зрения.

Обычно применяемые процессы выделения полимера не обеспечивают практических способов снижения и/или удаления силанолов в полимере. Данный вопрос является особенно проблемным для регламентов, связанных с последовательными периодическими или непрерывными процессами полимеризации. Таким образом, существует необходимость в экономичном и эффективном процессе удаления силанолов из процесса полимеризации. Данные и другие потребности и были удовлетворены за счет следующего изобретения.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к способу получения полимера, выбранного из следующих: (а) модифицированного интерполимера, содержащего, в полимеризованной форме, сопряженный диен и ароматический альфа-олефин, или (b) модифицированного полимера, содержащего, в полимеризованной форме, сопряженный диен; и где указанный способ включает, по крайней мере, следующие стадии:

полимеризацию мономеров, содержащих, по крайней мере, один сопряженный диеновый мономер, по крайней мере, в одном реакторе полимеризации, в присутствии, по крайней мере, одного растворителя для образования полимера,

возможно, соединение части полимерных цепей с использованием, по крайней мере, одного агента сочетания,

модификацию полимера, по крайней мере, одним модификатором, по крайней мере, в одном реакторе в присутствии, по крайней мере, одного растворителя для образования раствора модифицированного полимера;

возможно, контакт раствора модифицированного полимера, по крайней мере, с одним протон-донорным соединением;

контакт раствора модифицированного полимера с водой;  
удаление, по крайней мере, одного растворителя;  
контакт удаленного растворителя, по крайней мере, с одним материалом, который  
будет реагировать и/или абсорбировать силанол, давая очищенный растворитель,  
5 рециркуляцию очищенного растворителя обратно, по крайней мере, в один реактор  
или емкость для хранения.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Как указано выше, изобретение обеспечивает способ получения полимера,  
выбранного из следующих: (а) модифицированного интерполимера, содержащего, в  
10 полимеризованной форме, сопряженный диен и ароматический альфа-олефин, или (b)  
модифицированного интерполимера, содержащего, в полимеризованной форме,  
сопряженный диен; и где указанный способ включает, по крайней мере, следующие  
стадии:

15 полимеризацию мономеров, содержащих, по крайней мере, один сопряженный  
диеновый мономер, по крайней мере, в одном реакторе полимеризации, в присутствии,  
по крайней мере, одного растворителя для образования полимера,  
возможно, соединение части полимерных цепей с использованием, по крайней мере,  
одного агента сочетания,

20 модификацию полимера, по крайней мере, одним модификатором, по крайней мере,  
в одном реакторе в присутствии, по крайней мере, одного растворителя для образования  
раствора модифицированного полимера;

возможно, контакт раствора модифицированного полимера, по крайней мере, с  
одним протон-донорным соединением;

контакт раствора модифицированного полимера с водой;

25 удаление, по крайней мере, одного растворителя;

контакт удаленного растворителя, по крайней мере, с одним материалом, который  
будет реагировать и/или абсорбировать силанол, давая очищенный растворитель,  
рециркуляцию очищенного растворителя обратно, по крайней мере, в один реактор  
или емкость для хранения.

30 В одном варианте осуществления, полимеризация является последовательной  
периодической полимеризацией или непрерывной полимеризацией.

В одном варианте осуществления, полимеризация осуществляется в ходе  
последовательного периодического процесса полимеризации.

35 В одном варианте осуществления, полимеризация осуществляется в ходе  
непрерывного процесса полимеризации.

В одном варианте осуществления, по крайней мере, один реактор стадии модификации  
является, по крайней мере, одним реактором полимеризации.

В одном варианте осуществления, по крайней мере, одно протон-донорное соединение  
выбрано из спирта, неорганической кислоты или органической кислоты.

40 В одном варианте осуществления, растворитель выбран из алкана, циклоалкана,  
ароматического растворителя или их комбинации.

В одном варианте осуществления, по крайней мере, один растворитель включает  
циклогексан. В другом варианте осуществления, по крайней мере, один растворитель  
также включает алкан.

45 В одном варианте осуществления, полимер является модифицированным  
интерполимером, содержащим, в полимеризованной форме, сопряженный диен и  
ароматический альфа-олефин. В следующем варианте осуществления,  
модифицированный интерполимер также содержит до 10 процентов по весу

неароматического моно-олефина и/или до 10 процентов по весу несопряженного диолефина, каждый в расчете на вес модифицированного интерполимера.

В одном варианте осуществления, полимер является модифицированным полимером, содержащим, в полимеризованной форме, сопряженный диен. В следующем варианте осуществления, модифицированный полимер также содержит до 10 процентов по весу неароматического моно-олефина и/или до 10 процентов по весу несопряженного диолефина, каждый в расчете на вес модифицированного интерполимера.

В одном варианте осуществления, полимер является модифицированным гомополимером, содержащим, в полимеризованной форме, сопряженный диен.

В одном варианте осуществления, модифицированный полимер выбран из модифицированного интерполимера бутадиена и стирола или модифицированного полибутадиена.

В одном варианте осуществления, модифицированный полимер выбран из модифицированного сополимера бутадиена и стирола или модифицированного полибутадиена.

В одном варианте осуществления, модифицированный полимер является модифицированным интерполимером бутадиена и стирола.

В одном варианте осуществления, модифицированный полимер является модифицированным сополимером бутадиена и стирола.

В одном варианте осуществления, модифицированный полимер является модифицированным полибутадиеном.

В одном варианте осуществления, полимер модифицирован модификатором концевой группы цепи полимера и модифицирующим агентом сочетания.

В еще одном варианте осуществления, полимер модифицирован модификатором основной цепи полимера и модифицирующим агентом сочетания.

В одном варианте осуществления, растворитель удаляется из модифицированного полимера в ходе процесса отпарки.

В одном варианте осуществления, материал содержит поверхностные Al-OH и/или поверхностные Si-OH группы, и, предпочтительно, поверхностные Al-OH группы.

В одном варианте осуществления, материал содержит окись алюминия, окись кремния и/или алюмосиликаты.

В одном варианте осуществления, материал содержит окись алюминия.

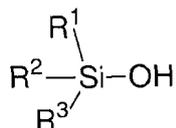
В одном варианте осуществления, количество окиси алюминия находится в диапазоне от 10 до 100000 частей на млн силанола, предпочтительно, в диапазоне от 100 до 100000 частей на млн силанола, и еще, в диапазоне от 1000 до 100000 частей на млн силанола.

В одном варианте осуществления, материал находится в колонне.

В одном варианте осуществления, материал присутствует в виде суспензии.

В одном варианте осуществления, силанол выбран из соединения Формулы 3.

40



(Формула 3)

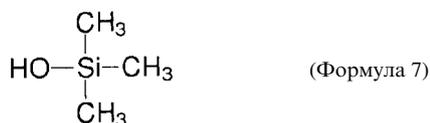
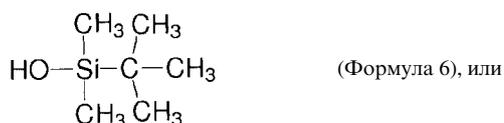
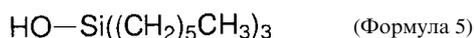
где:

Si является кремнием; O является кислородом; H является водородом;

R1, R2 и R3 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо является группой, имеющей от 1 до 80 атомов, не являющихся водородом, и которая является гидрокарбиллом, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть линейной

или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть, возможно, замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом или их комбинацией. В следующем варианте осуществления, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub> являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из группы, состоящей из следующего: -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и -CH<sub>2</sub>Ph.

В одном варианте осуществления, силанол выбран из одного или нескольких следующих соединений:



В одном варианте осуществления, модификатор выбран из одного или нескольких следующих от А) до Е):



где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом;

R<sup>4</sup> является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным;

R<sup>1</sup> и R<sup>3</sup> являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;



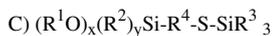
где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом;

R<sup>9</sup> является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси,

(C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным;

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  и  $R^{13}$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;



Формула 10

где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом, x является целым числом, выбранным из 1 и 2;

y является целым числом, выбранным из 1 и 2;

$x+y=3$ ;

$R^4$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным;

$R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;



Формула 11

где:

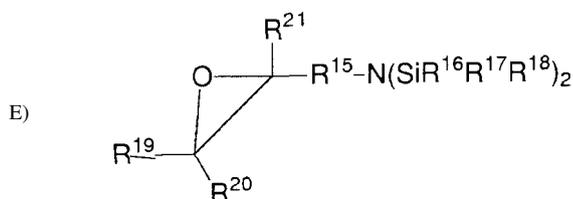
Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом, p является целым числом, выбранным из 1 и 2;

q является целым числом, выбранным из 1 и 2;

$p+q=3$ ;

$R^9$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным;

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;



Формула 12

где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом,  
 R<sup>15</sup> является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила  
 или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена,  
 по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси,  
 (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где  
 каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или  
 ненасыщенным;

R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> и R<sup>21</sup> являются одинаковыми или различными, и каждый  
 независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила  
 или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три(гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо  
 выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или их комбинации.

В одном варианте осуществления, модификатор выбран из соединений Формулы  
 13:

AS-Y-Z

(Формула 13)

где

Y является (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)алкилом, (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)аралкилом или (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)арилом;

S является серой;

A является водородом, -(S)<sub>p</sub>-R1 или -SiR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>;

Z является -SH, -S-SiR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -S-(S)<sub>p</sub>-R8, -NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>, -NR<sub>11</sub>COR<sub>12</sub> или -COOR<sub>14</sub>;

p является числом один, два, три, четыре или пять; и

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> и R<sub>14</sub> являются одинаковыми или различными,  
 и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила,  
 (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три(гидрокарбил)силила. Каждая из гидрокарбильных  
 групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила.

В одном варианте осуществления, модификатор выбран из соединений Формулы  
 14:

A-S-R'-S-A

(Формула 14)

где

R' является (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)алкилом, который является линейным или разветвленным,  
 (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)аралкилом или (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)арилом;

S является серой;

A является водородом, -S-(S)<sub>p</sub>-R1 или -SiR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>;

p является числом один, два или три; и

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> и R<sub>4</sub> являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран  
 из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила.

В одном варианте осуществления, по крайней мере, один растворитель контактирует, по крайней мере, с одним материалом, который находится, по крайней мере, в двух колоннах. В другом варианте осуществления, по крайней мере, две колонны эксплуатируются в поочередном режиме. Типовой поочередный режим означает, что растворитель проходит через первую колонну, тогда как вторая колонна не соединена с потоком растворителя, и вторая колонна регенерируется или повторно заполняется и активируется. Как только первая колонна, которая соединена с потоком растворителя, вырабатывается, т.е. силанол больше не может эффективно удаляться, регенерированная или повторно заполненная и активированная вторая колонна снова подсоединяется к потоку растворителя, и первая колонна отсоединяется от потока растворителя.

В одном варианте осуществления, длина каждой колонны независимо составляет от 1 до 8 метров, предпочтительно, от 3 до 6 метров.

В одном варианте осуществления, диаметр каждой колонны независимо составляет от 0,1 до 1,5 метров, предпочтительно, от 0,2 до 1,0 метра.

В одном варианте осуществления, скорость элюирования растворителя через каждую колонну независимо составляет от 1 см/с до 2 см/с.

В одном варианте осуществления, время пребывания растворителя в каждой колонне независимо составляет от 1 до 5 минут.

В одном варианте осуществления, по крайней мере, один растворитель пропускается, по крайней мере, через две колонны (содержащие материал), соединенные последовательно. В следующем варианте осуществления, емкость каждой колонны по реакции и/или абсорбции силанола контролируется. В одном варианте осуществления, емкость каждой колонны контролируется с помощью газовой хроматографии по концентрации силанола в растворителе после прохождения через колонну.

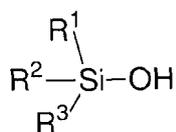
Детектируемое или увеличивающееся количество силанола показывает, что колонна является неэффективной для удаления силанола из раствора полимеризации (например, колонна является неэффективной для удаления, когда в растворителе детектируется определенное количество силанола (например, 1 частей на млн или более)). В одном варианте осуществления, как только колонна вырабатывается (полная емкость), поток, по крайней мере, одного растворителя пускают в обход данной колонны, и направляют в другую колонну. В следующем варианте осуществления, выработанная колонна регенерируется или заменяется новым материалом, и где поток, по крайней мере, одного растворителя снова перенаправляется в данную колонну.

В одном варианте осуществления, по крайней мере, один растворитель рециркулируется при скорости от 50 до 70 м<sup>3</sup> растворителя в час.

Способ по изобретению может включать комбинацию двух или более описанных здесь вариантов осуществления.

#### Силанол

Термин силанол используется для обозначения указанных здесь рассматриваемых соединений в соответствии с Формулой 3.



Формула 3

где:

Si является кремнием; O является кислородом; H является водородом;

R1, R2 и R3 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо является

группой, имеющей от 1 до 80 атомов, не являющихся водородом, которая является гидрокарбиллом, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть, возможно, замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом.

Более конкретно, R1, R2 и R3 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо является группой, имеющей от 1 до 20 атомов, не являющихся водородом, которая является гидрокарбиллом, и где каждая алкильная группа независимо может быть линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть, возможно, замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом или их комбинацией.

Конкретные виды рассматриваемых силанолов включают соединения, представленные следующими формулами: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (PhCH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH, (PhCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (Ph)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH, (Ph)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si-OH, (Ph)<sub>3</sub>Si-OH и (PhCH<sub>2</sub>)(Ph)<sub>2</sub>Si-OH.

Более конкретные примеры рассматриваемых силанолов включают соединения, представленные следующими формулами: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si-OH, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH и (Ph)<sub>3</sub>Si-OH.

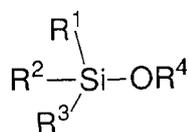
Вышеуказанные силанолы могут быть получены в результате процесса гидролиза из -S-SiR<sub>3</sub>, =N-SiR<sub>3</sub> или из =P-SiR<sub>i</sub> остатков или участков, которые присутствуют в качестве функциональных групп полимера или присутствуют в модификаторах. Гидролизация происходит в присутствии воды или водосодержащей среды, и ускоряется в присутствии протолитических агентов, например таких как, органические кислоты или неорганические кислоты

В качестве протолитического агента может выступать спирт, Формулы 15

R4-OH

(Формула 15)

Реакция спирта (Формула 4) с соединением по Формуле 8-14, или с полимером, модифицированным соединением Формулы 8-14, включая, но не ограничиваясь, полимер от 8P до 12P и от 18P до 20P, может приводить к образованию соединения Формулы 16.



(Формула 16)

где:

Si является кремнием; O является кислородом; H является водородом;

R1, R2, R3 и R4 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо является группой, имеющей от 1 до 80 атомов, не являющихся водородом, которая является гидрокарбиллом, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть, возможно, замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом или их комбинацией.

Более конкретно, R1, R2, R3 и R4 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо является группой, имеющей от 1 до 20 атомов, не являющихся водородом, которая является гидрокарбилем, и где каждая алкильная группа независимо может быть линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть, возможно, замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом или их комбинацией.

Конкретные предпочтительные R4-группы включают следующие остатки, представленные следующими формулами: -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и -CH<sub>2</sub>Ph.

Протолитические агенты, такие например, как органические или неорганические кислоты или вода, каждый из них, если присутствует в процессе отпарки полимера, количественно или частично переводит соединения типа силилового эфира Формулы 5 в силанольные соединения Формулы 3.

### Модификаторы

Модификаторы включают соединения по Формуле 17:

AS-Y-Zm

(Формула 17)

где

Y является (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)аралкилом, (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)арилом, (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)алкилом или (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфиром (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, может быть замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, нитрилом, амином, NO<sub>2</sub>, алкокси, тиоалкилом или их комбинацией

S является серой;

A является водородом, -(S)<sub>p</sub>-R1 или -MR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>;

Z является -SH, -S-MR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, -S-(S)<sub>p</sub>-R<sub>8</sub>, -NR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>, -NR<sub>11</sub>COR<sub>12</sub>, -O-CO-R<sub>13</sub>, -NCO или -COOR<sub>14</sub>;

M является кремнием или оловом;

N является азотом;

O является кислородом; и

m является числом один, два или три;

p является числом один, два, три, четыре или пять; и

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13 и R14 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три(гидрокарбил)силила. Каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила. Предпочтительно, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13 и R14 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила или триалкилсилила.

В одном варианте осуществления, Y является (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)аралкилом, (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)арилом, (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)алкилом или (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфиром (алкил-О-алкил), и где каждая группа может быть линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной и, возможно, может быть замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, нитрилом, амином, NO<sub>2</sub>, алкокси, тиоалкилом или их комбинацией.

Понятно, что Y, как здесь описано, будет, по крайней мере, дивалентным.

Хотя это и не указано в Формуле 17, должно быть понятно, что рассматриваемые соединения включают их соответствующие аддукты с основаниями Льюиса (например, с молекулами растворителя тетрагидрофурана, диэтилового эфира, диметоксиэтана, координированными с атомами кремния).

5 Используемый здесь термин «арил» относится, по крайней мере, к одному ароматическому кольцу, и также может относиться к двум или более ароматическим кольцам. Понятно, что арильная группа, используемая как «Y», как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентной.

10 Используемый здесь термин «арил» понимается как включающий фенилы, бифенилы и другие бензоидные соединения, каждый из которых, возможно, замещен алкилом, алкоксилем, гидроксилом или другими гетероатомами, таким как, азот, сера и фосфор.

15 Используемый здесь термин «алкил» относится, по крайней мере, к одной алифатической группе, и также может относиться к двум или более алифатическим группам. Алкильная группа может быть линейной, разветвленной, циклической или их комбинацией, и насыщенной или ненасыщенной. Понятно, что алкильная группа, используемая как «Y», как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентной.

Используемый здесь термин «алкил» понимается как включающий как линейные цепи алифатических углеводородных групп (например, метил (Me), этил (Et), н-пропил (Pr), н-бутил (Bu), н-пентил, н-гексил и т.д.), разветвленные алифатические углеводородные 20 группы (например, изопропил, трет-бутил и т.д.), так и углеродные неароматические кольца, алифатические углеводородные группы. Здесь «алкил» относится к насыщенным, разветвленным, циклическим или их комбинации алифатическим углеводородным группам и ненасыщенным, разветвленным, циклическим или их комбинации алифатическим углеводородным группам.

25 Используемый здесь термин «аралкил» относится, по крайней мере, к одному ароматическому кольцу и, также, по крайней мере, к одной алкильной группе. Понятно, что аралкильная группа, используемая как «Y», как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентной. Используемый здесь термин «аралкил» понимается как означающий арильную группу, связанную с алкилом.

30 Используемый здесь термин «алкокси» понимается как включающий метокси (MeO), этокси (EtO), пропокси (PrO), бутокси (BuO), изопропокси, изобутокси, пентокси и т.п.

Обозначение ( $C_a-C_b$ ), например, ( $C_{12}-C_{100}$ ), как здесь используется, предназначено для обозначения диапазона атомов углерода от a до b, и включает все отдельные значения и поддиапазоны от a до b.

35 В одном варианте осуществления, рассматриваемый модификатор выбран из класса, определенного Формулой 13:

AS-Y-Z

(Формула 13)

40 где Y является ( $C_{12}-C_{100}$ )алкилом, ( $C_{12}-C_{100}$ )аралкилом или ( $C_{12}-C_{100}$ )арилом;

S является серой;

A является водородом,  $-(S)_p-R1$  или  $-SiR2R3R4$ ;

Z является  $-SH$ ,  $-S-SiR2R3R4$ ,  $-S-(S)_p-R8$ ,  $-NR9R10$ ,  $-NR11COR12$  или  $-COOR14$ ;

p является числом один, два, три, четыре или пять; и

45 R1, R2, R3, R4, R8, R9, R10, R11, R12 и R14 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), ( $C_1-C_{16}$ )алкила, ( $C_6-C_{16}$ )арила, ( $C_7-C_{16}$ )аралкила или ( $C_3-C_{30}$ )три(гидрокарбил)силила. Каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из ( $C_1-C_{16}$ )алкила, ( $C_6-C_{16}$ )арила или ( $C_7-C_{16}$ )аралкила.

Предпочтительно, R1, R2, R3, R4, R8, R9, R10, R11, R12 и R14 являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила или (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)триалкилсилила; и алкил, в частности, включает Me, Et, Pr и Bu.

Хотя это и не указано в Формуле 13, должно быть понятно, что рассматриваемые соединения включают их соответствующие аддукты с основаниями Льюиса (например, с молекулами растворителя тетрагидрофурана, диэтилового эфира, диметоксиэтана, координированными с атомами кремния).

В одном варианте осуществления, Y является (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)аралкилом, (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)арилом, (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)алкилом или (C<sub>12</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфиром (алкил-О-алкил), и где каждая группа может быть линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной, и, возможно, замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, нитрилом, амином, NO<sub>2</sub>, алкокси, тиоалкилом или их комбинацией.

Понятно, что Y, как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентным.

Конкретные виды рассматриваемых модификаторов включают соединения (и их соответствующие аддукты с основаниями Льюиса, которые не показаны) представленные следующими формулами:

Me<sub>3</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (iPr)<sub>3</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(iPr)<sub>3</sub>, tBu(Me)<sub>2</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>tBu, nBu(Me)<sub>2</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>nBu, Ph(Me)<sub>2</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Ph, Bz(Me)<sub>2</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Bz, (Ph)<sub>3</sub>Si-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Ph)<sub>3</sub>, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(iPr)<sub>3</sub>, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Ph)<sub>3</sub>, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>tBu, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>nBu, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Ph, H-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Bz, Me<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (iPr)<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(iPr)<sub>3</sub>, tBu(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>tBu, nBu(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>nBu, Ph(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Ph, Bz(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Bz, (Ph)<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Ph)<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(iPr)<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Ph)<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>tBu, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>nBu, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Ph, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Bz, Me<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, (iPr)<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(iPr)<sub>3</sub>, tBu(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>tBu, nBu(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>nBu, Ph(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Ph, Bz(Me)<sub>2</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Bz, (Ph)<sub>3</sub>Si-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Ph)<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-SiMe<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-SiEt<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(iPr)<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Ph)<sub>3</sub>, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>tBu, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>nBu, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Ph, H-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(Me)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Si(Me)<sub>2</sub>Bz, в вышеуказанных формулах обозначение «Bz» означает бензил (-CH<sub>2</sub>-Ph или -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

В одном варианте осуществления, модификатор является одним из следующих агентов:



(Формула 8)

где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом;

$R^4$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным,

Понятно, что  $R^4$ , как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентным;

$R^1$  и  $R^3$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;



где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом;

$R^9$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, насыщенным или ненасыщенным,

Понятно, что  $R^9$ , как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентным;

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  и  $R^{13}$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;



где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом,

x является целым числом, выбранным из 1 и 2;

y является целым числом, выбранным из 1 и 2;

x+y=3;

$R^4$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным,

Понятно, что  $R^4$ , как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентным;

$R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из



(Формула 11)

где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом,

p является целым числом, выбранным из 1 и 2;

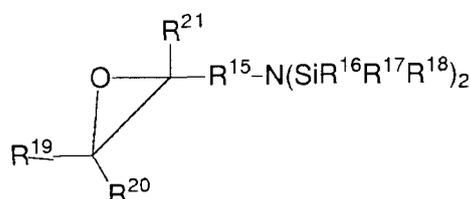
q является целым числом, выбранным из 1 и 2;

 $p+q=3$ ;

$R^9$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным,

Понятно, что  $R^9$ , как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентным;

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из



(Формула 12)

где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом,

$R^{15}$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным,

Понятно, что  $R^{15}$ , как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентным;

$R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  и  $R^{21}$  являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три(гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или их комбинации.

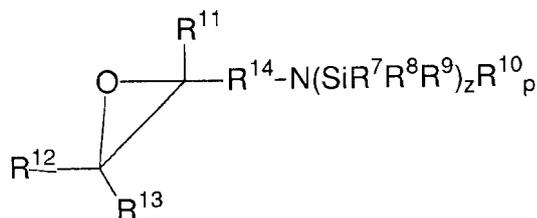
Дополнительные модификаторы включают следующие соединения:



(Формула 18)



(Формула 19), и



(Формула 20)

где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом, x является целым числом, выбранным из 1, 2 и 3;

y является целым числом, выбранным из 0, 1 и 2;

x+y=3; z является целым числом, выбранным из 1 или 2,

p является целым числом, выбранным из 0 или 1 и z+p=2;

R' и R<sup>14</sup> каждый независимо является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где

каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп:

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиаалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным.

Понятно, что R' и R<sup>14</sup> каждый, как здесь указано, будет, по крайней мере, дивалентным;

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> и R<sub>13</sub> являются одинаковыми или различными, и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила,

(C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три(гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или их комбинации.

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> и R<sub>13</sub> предпочтительно являются (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкилом, более предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)алкилом и наиболее предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)алкилом,

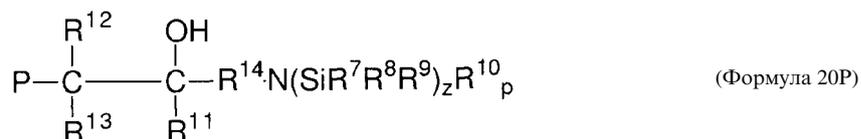
в особенности алкилом, включающим: Me, Et, Pr и Bu; и R' и R<sup>14</sup> являются (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкилом, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкилом или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфиром (алкил-О-алкил), и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным, и насыщенным или ненасыщенным, и, возможно, замещенным (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, нитрилом, амином, NO<sub>2</sub>, алкокси, тиаалкилом;

предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкилом, и более предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)алкилом.

#### Модифицированные полимеры

Модифицированные полимеры перед гидролизом включают, но не ограничиваются ими, следующие полимеры, указанные ниже.

А) Полимер после модификации с использованием модификатора 20:



5

где Р является полимерной цепью, и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

В) Полимер после модификации с использованием модификатора 19:



10

где Р является полимерной цепью, г является 1 или 2, и q является 0 или 1, и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

С) Полимер после модификации с использованием модификатора 18:

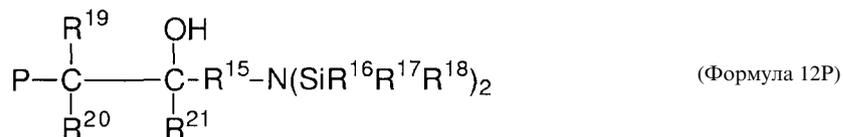


15

где Р является полимерной цепью, u является 1 или 2, и z является 0 или 1, и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

Д) Полимер после модификации с использованием модификатора 12:

20



25

где Р является полимерной цепью, и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

Е) Полимер после модификации с использованием модификатора 11:



30

где Р является полимерной цепью, и s является 1 или 2, и r является 0 или 1 и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

Ф) Полимер после модификации с использованием модификатора 10:



35

где Р является полимерной цепью, u является 1 или 2, и z является 0 или 1, и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

Г) Полимер после модификации с использованием модификатора 9:



40

где Р является полимерной цепью, а является 1, 2 или 3, и b является 0, 1 или 2, и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

Н) Полимер после модификации с использованием модификатора 8:



45

где Р является полимерной цепью, а является 1, 2 или 3, и b является 0, 1 или 2, и где все другие буквенные обозначения являются такими, как указано выше.

Хотя это и не указано в Формулах 8P-12P и 18P-20P, должно быть понятно, что

рассматриваемые соединения включают их соответствующие аддукты с основаниями Льюиса (например, с молекулами растворителя тетрагидрофурана, диэтилового эфира, диметоксиэтана, координированными с атомами кремния). Конкретные предпочтительные виды рассматриваемых модификаторов включают соединения (и их соответствующие аддукты с основаниями Льюиса, которые не показаны), включенные в заявки на патент WO 08/076875, WO 07/047943, WO 03/029299, JP2003-171418 и Предварительную заявку США № 61/059278, каждая из которых включена здесь в виде ссылки.

Модифицированные полимеры по Формулам 8P-12P и 18P-20P, полученные из полимеров и модификаторов по Формулам 8A-12A и 18A-20A, соответственно, в растворе, при добавлении протолитических агентов, включая, но не ограничиваясь ими, органические и неорганические кислоты или воду, также образуют силанолы по Формуле 3.

Модифицированные полимеры по Формулам 8P-12P и 18P-20P, содержащие остатки, полученные из модификаторов по Формулам 8A-12A и 18A-20A, соответственно, при добавлении спиртов по Формуле 15 также образуют соединения типа силиловых эфиров по Формуле 16.

Протолитические агенты, включая, но не ограничиваются ими, органические кислоты, неорганические кислоты или воду, присутствуют в процессе отпарки полимера, количественно или частично переводят соединения типа силилового эфира по Формуле 16 в силанольные соединения по Формуле 3.

#### **Окись алюминия**

Было открыто, что «агенты, улавливающие силанол», такие как окись алюминия, силикагель, алюмосиликаты или молекулярные сита, могут быть использованы для удаления силанола из растворителя при последовательном периодическом или непрерывном процессе полимеризации. В частности, примеси силанола могут быть удалены из растворителя полимеризации, используемого в последовательном периодическом или непрерывном производстве модифицированного интерполимера сопряженного диена и альфа-олефина или модифицированного гомополимера сопряженного диена. В предпочтительном процессе, полимер является модифицированным сополимером бутадиена и стирола или модифицированным полибутадиеном.

«Агенты, улавливающие силанол», такие как окись алюминия, снимают необходимость добавления непрерывно увеличивающейся концентрации металлалкильного инициатора для использования его в качестве «силанол-нейтрализующего агента», и, следовательно, сохраняют затраты на инициатор. Кроме этого, использование окиси алюминия для удаления силанола упрощает оценку концентрации иницирующего соединения, необходимого для следующей периодической полимеризации при последовательном периодическом процессе полимеризации, и/или упрощает оценку концентрации иницирующего соединения при стабильном длительном непрерывном процессе полимеризации. Таким образом, использование окиси алюминия в качестве «агента, улавливающего силанол» приводит к технически реализуемому, экономичному и легко контролируемому процессу анионной полимеризации в растворе.

В одном варианте осуществления, силанольные соединения эффективно удаляются в ходе контакта с активированным оксидом алюминия (также называемым окисью алюминия). Типичный активированный оксид алюминия или окись алюминия ( $Al_2O_3$ ) получается за счет мягкого прокаливании гидроксида алюминия (гидроокись алюминия, бомит), которая является промежуточным соединением в промышленном производстве



силанола зависит от размера полостей окиси алюминия. Если полости слишком большие, то механизм А) все еще имеет место, тогда как склонность к удержанию молекул силанола в полостях, основанная на взаимодействии полярных групп, будет снижаться. Таким образом, для эффективного удаления силанола из растворителя также особое значение имеет размер полостей.

В зависимости от концентрации гидроксильных или анионных кислотных групп, таких например, как концентрация хлорид иона, на поверхности окиси алюминия, получают различные сорта окиси алюминия с различными значениями рН. В основном, доступны сорта окиси алюминия со значениями рН от рН 11 до рН 3. Хотя рН окиси алюминия не проявил заметного влияния на снижение силанола, находящегося в неполярном растворителе, предпочтительно, для эффективного удаления силанола используются сорта окиси алюминия с нейтральными значениями рН, то есть рН=7 или близкими к рН=7. Таким образом, реакция конденсации силанола с -ОН группами на поверхности окиси алюминия не должна обязательно катализироваться кислотой.

Важная роль механизма А (образование стабильных связей) для удаления силанола проявляется в сравнительном эксперименте с использованием силоксана. Используемый в качестве примера гексаметилдисилоксан контактирует с окисью алюминия, но измерить снижение концентрации силоксана в неполярном растворителе не удастся. Нет реакционно-способных групп, доступных для взаимодействия с образованием ковалентных связей на поверхности окиси алюминия по механизму А или аналогичному ему. Кроме этого, присутствующая в силоксанах полярная связь Si-O-Si не является достаточно полярной для абсорбции молекул в полостях окиси алюминия (механизм В).

В одном варианте осуществления, окись алюминия имеет объем пор в диапазоне от 0,1 до 0,5 мл/г, средний диаметр пор находится в диапазоне от 0,15 до 0,7 Å, и удельную площадь поверхности от 50 до 300 м<sup>2</sup>/г.

В одном варианте осуществления, окись алюминия выбрана из соединений, перечисленных ниже в Таблице 1.

Таблица 1			
Сорта Окиси Алюминия (Web-страница SAMAG)			
Сорт	5016-А основная	507-С нейтральная	504-кислая
рН 5% водной суспензии (перемешиваемой)	9,5±0,5	7,0±0,5	4,5±0,5
Удельная поверхность [м <sup>2</sup> /г]	150±10%	150±10%	150±10%
Активность по Брокману	любая	любая	любая
Средний диаметр пор [Å]	60	60	60
Объем пор [мл/г]	~0,25	~0,25	~0,25
Cl <sup>-</sup> [мг-экв/л]	сведений нет	0,03	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	0,01-0,03	0,01-0,03	0,01-0,03
Na <sub>2</sub> O [%]	0,25-0,4	0,25-0,4	0,25-0,4
Объемная плотность [г/л]	~920	~920	~920

В одном варианте осуществления, окись алюминия имеет средний диаметр пор от 40 Ангстрем до 80 Ангстрем, предпочтительно от 50 Ангстрем до 70 Ангстрем.

В одном варианте осуществления, окись алюминия имеет объем пор от 0,1 до 0,5 мл/г, предпочтительно от 0,2 до 0,3 мл/г.

Было установлено, что окись алюминия, при взаимодействии с силанолами, эффективно удаляет силанола, образовавшиеся в качестве примесей в ходе процесса производства модифицированных полимеров.

В одном варианте осуществления, предпочтительно использование технологического

процесса со слоем окиси алюминия. В другом варианте осуществления, окись алюминия помещается, по крайней мере, в одну колонну. «Раствор полимеризации, содержащий силанол», включающий как растворитель, удаленный из растворителя, содержащегося в полимерном растворе, так и растворитель, полученный из резервуаров для хранения растворителя, может быть пропущен через колонну, содержащую активированную окись алюминия.

В одном варианте осуществления, колонна, содержащая окись алюминия, может быть нагрета до температуры в диапазоне от 100°C до 500°C, в инертных условиях, по крайней мере, для частичной активации и регенерации окиси алюминия. В ходе процедуры активации из окиси алюминия удаляется большинство абсорбированных соединений, таких как, например, вода, спирты и силанолы. В зависимости от присутствующего в растворителе типа силанола, окись алюминия, взаимодействующая с силанолом, может не достигнуть своей первоначальной емкости. Сниженная емкость может быть объяснена уменьшением доступных Al-OH групп на поверхности окиси алюминия. Структура силанольного соединения, которое необходимо удалить из растворителя, определяет тип окиси алюминия, необходимой для процесса эффективного удаления силанола. В случае если механизм удаления силанола главным образом осуществляется по механизму А, то окись алюминия должна заменяться более часто новой окисью алюминия для поддержания постоянной высокой производительности удаления силанола. Если есть две или более параллельных колонн с окисью алюминия, которые могут использоваться попеременно, то технологический процесс, например, не должен быть прерван или остановлен для замены окиси алюминия.

В одном варианте осуществления, силанолы удаляются в одном или нескольких сосудах с суспензией, каждый из которых содержит окись алюминия. В следующем варианте осуществления, для периодического процесса, раствор полимеризации перемешивается с активированной окисью алюминия в течение заданного периода, и затем растворитель отгоняется, отфильтровывается или удаляется с использованием пониженного давления с минимальным возмущением осевшей твердой фазы окиси алюминия. В другом варианте осуществления, для сосуда, содержащего суспензию окиси алюминия, работающего в непрерывном режиме, раствор полимеризации удаляется из сосуда с суспензией при достижении необходимого периода выдержки.

Обычно в ходе процесса получения полимера образуется от 1 до 100, предпочтительно от 10 до 100, более предпочтительно от 30 до 100 мольных процентов силанола по отношению к добавленному в раствор, содержащему полимер, модификатору.

Обычно от 1 до 500 частей на млн, более часто от 1 до 250 частей на млн и еще более часто от 1 до 120 частей на млн силанола присутствует в растворе полимеризации после завершения процесса обработки полимера, который включает процесс полный процесс отпарки. Обычно от силанола требуется очистить от 1 до 500 тонн, предпочтительно от 1 до 100 тонн или более предпочтительно от 3 до 75 тонн возвращенного «раствора полимеризации, содержащего силанол» в час. Обычно растворитель, не содержащий полимера, очищается для удаления силанола.

В одном варианте осуществления, концентрация окиси алюминия должна быть доведена до концентрации силанола к окиси алюминия в диапазоне от 10 до 100000 частей на млн, предпочтительно от 100 до 70000 частей на млн и более предпочтительно от 1000 до 50000 частей на млн (от 1000 до 50000 мг силанола/кг окиси алюминия). Например, если есть 10 тон раствора полимеризации, содержащего 30 частей на млн (300 г) силанола, то концентрация окиси алюминия должна находиться в диапазоне от 6 кг окиси алюминия (для 50000 частей на млн силанола по отношению к окиси

алюминия) до 300 кг окиси алюминия (для 1000 частей на млн силанола по отношению к окиси алюминия).

В одном варианте осуществления, весовое соотношение окиси алюминия к силанолу на 100 грамм растворителя составляет от 300/1 до 25/1, предпочтительно от 250/1 до 40/1 и более предпочтительно от 200/1 до 50/1.

В одном варианте осуществления, рабочая температура колонны, содержащей окись алюминия, находится в диапазоне от 0°C до 150°C, предпочтительно от 10°C до 100°C, и наиболее предпочтительно от 20°C до 80°C.

В одном варианте осуществления, рабочая температура «суспензии, содержащей в растворителе окись алюминия» находится в диапазоне от 0°C до 150°C, предпочтительно от 10°C до 100°C, и наиболее предпочтительно от 20°C до 80°C.

В одном варианте осуществления, окись алюминия нагревается до температуры от 100°C до 500°C в инертных условиях для активации и регенерации окиси алюминия.

В одном варианте осуществления, модификатор добавляется при степени конверсии реакции полимеризации более 80 процентов, и более предпочтительно при степени конверсии более 90 процентов.

В одном варианте осуществления, модификатор добавляется периодически (через регулярные или нерегулярные интервалы) в ходе полимеризации. В другом варианте осуществления, модификатор добавляется при степени конверсии реакции полимеризации более 80 процентов, и более предпочтительно при степени конверсии более 90 процентов.

В одном варианте осуществления, модификатор добавляется непрерывно в ходе полимеризации. В другом варианте осуществления, модификатор добавляется при степени конверсии реакции полимеризации более 80 процентов, и более предпочтительно при степени конверсии более 90 процентов.

В одном варианте осуществления, модифицированный полимер содержит от 0,0005 до 0,300 ммоль остатков, полученных из добавленного модификатора, на грамм полимера. Предпочтительно, модифицированный полимер содержит от 0,0010 до 0,100 ммоль остатков, полученных из добавленного модификатора, на грамм полимера. Еще более предпочтительно, модифицированный эластомерный полимер предпочтительно содержит от 0,0015 до 0,050 ммоль остатков, полученных из добавленного модификатора, на грамм полимера.

В одном варианте осуществления, от 0,1 до 99,9 весовых процентов от общего количества использованного модификатора реагирует с образованием модифицированных полимеров в ходе получения модифицированного полимера.

В одном варианте осуществления, для модификации концевых групп полимерных цепей, от 30 до 99,9 весовых процентов от общего количества использованного модификатора реагирует с образованием модифицированных полимеров в ходе получения модифицированного полимера.

В другом варианте осуществления, к немодифицированному полимеру добавляется модификатор основной цепи, например, по Формулам 13, 14 и 17, в количестве от 0,0050 до 0,700 ммоль/г немодифицированного полимера, предпочтительно от 0,0080 до 0,50 ммоль/г немодифицированного полимера, и еще более предпочтительно от 0,010 до 0,35 ммоль/г немодифицированного полимера.

Диапазоны модификаторов, диапазоны соотношений мономера к инициатору, температура и процессы полимеризации т.п. раскрыты в WO 08/076875, WO 07/047943 и Международной Заявке № PCT/US2009/045553 (Предварительной Заявке США № 61/059278), каждая из которых включена здесь в виде ссылки.

### **Полимеризации**

В общем, полимеризация диенового мономера(ов) или диенового мономера(ов) с  $\alpha$ -олефиновым мономером(ами) может быть проведена при условиях, хорошо известных в области техники для типа живых анионных реакций полимеризации, для реакций полимеризации, основанных на металлокомплексном катализаторе или для радикальных эмульсионных реакций полимеризации. Для такого типа полимеризаций, температура обычно составляет от  $-50$  до  $250^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно от  $0$  до  $120^{\circ}\text{C}$ . Температура реакции может быть такой же, как температура инициирования полимеризации. Полимеризация может быть осуществлена при атмосферном давлении, давлении ниже атмосферного или при повышенных давлениях до, или даже выше,  $500$  МПа, непрерывно или периодически. Предпочтительно, полимеризация проводится при давлениях от  $0,01$  и  $500$  МПа, более предпочтительно от  $0,01$  и  $10$  МПа и наиболее предпочтительно от  $0,1$  и  $2$  МПа. Могут быть использованы более высокие давления. При таких процессах под высоким давлением, также может быть использован инициатор по настоящему изобретению с хорошими результатами. Полимеризации в растворе обычно проводятся при пониженных давлениях, предпочтительно ниже  $10$  МПа. Полимеризация может быть проведена в газовой фазе, а также в жидкой реакционной среде.

Полимеризация обычно проводится при периодических, непрерывных или полунепрерывных условиях полимеризации. Полимеризация может быть проведена как полимеризация в растворе, где образующийся полимер в значительной степени растворим в реакционной смеси, или как суспензионная полимеризация, где образующийся полимер практически нерастворим в реакционной среде, или как, так называемом, процессе полимеризации в объеме, при котором избыток мономера, который должен быть полимеризован, используется в качестве реакционной среды.

Полимеризация мономера, в случае живых анионных реакций полимеризации, обычно инициируется анионным инициатором, таким как, но не ограничиваясь ими, металлоорганическим соединением, имеющим, по крайней мере, один атом лития, натрия или калия, и где металлоорганическое соединение содержит от  $1$  до примерно  $20$  атомов углерода. Предпочтительно, металлоорганическое соединение имеет, по крайней мере, один атом лития, такое например как, этиллитий, пропиллитий, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, фениллитий, гексиллитий, 1,4-дилитий-н-бутан, 1,3-ди(2-литий-2-гексил)бензол и, предпочтительно, н-бутиллитий и втор-бутиллитий.

Возможно, к полимеризационной смеси могут быть добавлены полярные координирующие соединения для регулирования микроструктуры (содержание винильной связи) сопряженной диолефиновой части гомополимера, сополимера или терполимера диолефинового типа, или для регулирования распределения состава ароматического винильного соединения в содержащем сопряженный диеновый мономер сополимере или терполимере, и, таким образом, например, выступающие в качестве рандомизаторов. Полярные координирующие соединения включают, но не ограничиваются ими, эфирные соединения, такие как диэтиловый эфир, ди-н-бутиловый эфир, диэтиловый эфир этиленгликоля, дибутиловый эфир этиленгликоля, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир пропиленгликоля, диэтиловый эфир пропиленгликоля, дибутиловый эфир пропиленгликоля и тетрагидрофуран.

Возможно, полимеризация может включать ускорители для увеличения реакционной активности активатора для случайного расположения ароматических винильных групп, введенных в полимер, или для получения одноцепочечных ароматических винильных соединений, и, таким образом, влиять на распределение состава ароматических винильных соединений в сопряженном диене, содержащем модифицированный сополимер или терполимер. Примеры пригодных ускорителей включают, но не

ограничиваются ими, алкоксиды натрия или феноксиды натрия, и алкоксиды калия или феноксиды калия.

Алкоксидное соединение металла также может быть добавлено вместе с инициатором полимеризации для увеличения полимеризационной реакционной способности. В качестве примера, алкоксидное соединение щелочного металла представлено алкоксидами металлов тетрагидрофурфурилового спирта, N,N-диметилэтанолamina, N,N-диэтилэтанолamina, 1-пиперазинэтанолamina или им подобными.

Для процесса полимеризации в растворе, полимеризация проводится в соответствующем растворителе, диспергирующих средствах или разбавителе. Предпочтительны некоординирующие инертные жидкости, включающие, но не ограничиваясь ими, линейные или разветвленные углеводороды, такие как пропан, бутан, изобутан, пентан, гексан, гептан, октан, циклические и алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклопентан, метилциклогексан, метилциклопентан, ароматические и алкил-замещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилол, и изомеры вышеуказанных соединений и их смеси, а также пентаметилгептан или фракции минерального масла, такие как легкий или регулярный бензин, нефтя, керосин или газойль.

Для дальнейшего регулирования молекулярного веса полимера и свойств полимера могут быть использованы агент сочетания или агент связывания. Например, в случае, если необходимо асимметрическое связывание, в ходе полимеризации может непрерывно добавляться галогенид олова, галогенид кремния, алкоксид олова, алкоксид кремния или смесь вышеуказанных соединений. Данное непрерывное добавление обычно выполняется в реакционной зоне, отдельной от зоны, где происходит основная полимеризация. Агент сочетания может быть добавлен в растворе углеводорода, например циклогексане, к перемешиваемой полимеризационной смеси при подходящем перемешивании для достижения распределения и реакции. Обычно агент сочетания добавляют только после достижения уже высокой степени конверсии. Например, нормально будет добавить агент сочетания только после достижения конверсии мономера более 85 процентов. Обычно будет предпочтительно добавить агент сочетания только после достижения конверсии мономера более 90 процентов. Традиционные галогенсодержащие агенты сочетания включают тетрахлорид олова, тетрабромид олова, тетрафторид олова, тетраиодид олова, тетрахлорид кремния, тетрабромид кремния, тетрафторид кремния, тетраиодид кремния, также могут быть использованы тригалогениды олова и кремния или дигалогениды олова и кремния.

Для получения модифицированных полимеров могут быть использованы различные типы модификаторов, как здесь описано. Все модификаторы, вне зависимости от конкретного типа и функции, имеют, по крайней мере, один лабильный или чувствительный к воде подобный остаток. Лабильный или чувствительный к воде остаток включает связь гетероатом-кремний, предпочтительно являющуюся одной из следующих связей: связь фосфор-кремний, связь азот-кремний или связи сера-кремний.

Данные модификаторы (и также полимеры, полученные с использованием данных модификаторов) образуют силанолы при добавлении протолитических агентов, таких как органические кислоты, неорганические кислоты и вода.

Указанные модификаторы могут быть подразделены на следующие классы модификаторов:

А) модификаторы основной цепи включают модификаторы по Формулам 13, 14 и 17 (смотри также WO08/076875).

В) модификаторы концевых групп включают модификаторы по Формулам 10, 11,

12, 18, 19 и 20 (см. также WO07/047943 и Предварительную Заявку США 61/059278 (сейчас РСТ/US2009/045553)).

С) модифицирующие агенты сочетания включают модификаторы по Формулам 8 и 9 (см. Предварительную Заявку США 61/059278).

5 Модификаторы категории А) модифицируют основную цепь полимера либо в ходе получения несшитых полимеров, либо в ходе получения сшитых эластомерных полимеров.

Модификаторы категории В) модифицируют живые или анионные концевые группы полимера, образуя полимеры, модифицированные по концевым группам.

10 Модификаторы категории С) реагируют с двумя или более живыми или анионными полимерными цепями и образуют модифицированные разветвленные полимеры.

Используемый здесь термин «модифицированный полимер» относится к полимеру, который вступал во взаимодействие с одним или несколькими модификаторами, как здесь описано.

15 Используемый здесь термин «композиция» включает смесь веществ, которые содержит композиция, а также продукты реакции и продукты распада, образующиеся из веществ композиции.

Используемый здесь термин «полимер» указывает на гомополимер (один тип мономера), сополимер (два типа мономера) или терполимер (три типа мономера) и т.п.

20 Используемый здесь термин «полимер» включает интерполимеры, как описано ниже.

Используемый здесь термин «интерполимер» относится к полимерам, полученным за счет полимеризации, по крайней мере, двух различных типов мономеров. Таким образом, общий термин интерполимер включает сополимеры, обозначающие полимеры, полученные из двух различных типов мономеров, и полимеры, полученные из более,  
25 чем двух различных типов мономеров.

Полимеры и предпочтительно эластомерные полимеры могут быть подразделены на две группы «сшитые эластомерные полимеры» и «несшитые эластомерные полимеры».

Термин «сшитый полимер, предпочтительно сшитый эластомерный полимер»  
30 предназначен для обозначения эластомеров или каучуков, представляющих собой, по крайней мере, частично сшитые полимеры, имеющие свойства, которые известны для, или схожие с вулканизированным природным каучуком (цис-1,4-полиизопрен); например, растягиваться при напряжении и относительно быстро возвращаться до примерно исходной длины при снятии напряжения. Например, полимерные шивки образуются  
35 за счет вулканизации с использованием серы или за счет использования соединений, образующих радикалы, таких как азо- или пероксид-содержащих соединений.

Термин «несшитый полимер, предпочтительно несшитый эластомерный полимер» предназначен для обозначения несшитых полимерных предшественников вышеописанных сшитых эластомерных полимеров. Отмечено, что «несшитые  
40 эластомерные полимеры» содержат преобладающее количество полимера в несшитой форме, однако, также могут содержать небольшое количество полимера в сшитой форме. Степень шивки, при измерении как содержание полимерного геля, соответствует концентрации геля менее чем 25 весовых процентов, предпочтительно менее чем 10 весовых процентов, более предпочтительно менее чем 5 весовых процентов, и еще более  
45 предпочтительно менее чем 2 весовых процента, в расчете на вес полимера.

Предпочтительно, степень вулканизации сшитого полимера, включая вулканизированный полимер, соответствует концентрации геля более 50 весовых процентов, более предпочтительно более чем 75 весовых процентов и еще более предпочтительно более

чем 90 весовых процентов, в расчете на вес полимера. Содержание геля может быть определено за счет растворения около 0,2 грамм полимера в 150 мл толуола в течение 24 часов при комнатной температуре, отделения нерастворенного вещества, высушивания нерастворенного вещества и измерения количества нерастворенного

5 вещества.

Если термин «полимеры, предпочтительно эластомерные полимеры» используется как есть, то он включает обе вышеопределенные группы «сшитые» и «несшитые эластомерные полимеры».

Несшитые полимеры, предпочтительно несшитые эластомерные полимеры согласно 10 настоящему изобретению, для использования в соединениях в присутствии вышеуказанных модификаторов, предпочтительно, могут быть получены, за счет полимеризации с использованием комплексных катализаторов в присутствии растворителя или за счет анионной полимеризации. Комплексные катализаторы в данной связи понимаются как катализаторы Циглера-Ната, комплексные катализаторы 15 и моно-металлические каталитические системы. Предпочтительными комплексными катализаторами являются такие, которые основаны на никеле, кобальте, титане, ванадии, хrome или неодиме. Катализаторы для анионной полимеризации в растворе основаны на щелочных или щелочноземельных металлах.

Как было указано, литиевые инициаторы могут быть использованы для 20 полимеризации сопряженных диеновых, триеновых и моновиниловых алифатических и ароматических мономеров (анионная полимеризация в растворе). Такие полимеризации протекают согласно механизмам анионной полимеризации, где реакция мономеров проходит за счет нуклеофильного иницирования с образованием и ростом полимерной структуры. В ходе полимеризации, структура полимера является ионной или «живой». 25 Таким образом, структура полимера содержит, по крайней мере, один реакционно-способный или «живой» макрорадикал. Это отражает смысл используемого здесь термина «живой» для описания несшитых эластомерных полимеров, полученных за счет технологии анионной полимеризации в растворе.

Мономеры, пригодные при получении рассматриваемых несшитых эластомерных 30 полимеров, включают сопряженные олефины и олефины, выбранные из группы, включающей  $\alpha$ -олефины (предпочтительно, ароматические  $\alpha$ -олефины), внутренние олефины, циклические олефины, полярные олефины и несопряженные диолефины. Подходящие сопряженные ненасыщенные мономеры, предпочтительно, являются сопряженными диенами, такими как 1,3-бутадиен, 2-алкил-1,3-бутадиен, 35 предпочтительно, изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 1,3-гексадиен, 1,3-гептадиен, 1,3-октадиен, 2-метил-2,4-пентадиен, циклопентадиен, 2,4-гексадиен, 1,3-циклооктадиен.

Предпочтительными олефинами являются  $C_{2-20}$   $\alpha$ -олефины, включающие, но не ограничивающиеся ими, длинноцепочечные макромолекулярные  $\alpha$ -олефины, и, 40 предпочтительно,  $C_{6-20}$  ароматические  $\alpha$ -олефины, такие как ароматические винильные соединения. Предпочтительными ароматическими винильными соединениями являются стирол, включая  $C_{1-4}$  алкилзамещенный стирол, такой как 2-метилстирол, 3-метилстирол, 4-метилстирол, 2,4-диметилстирол, 2,4,6-триметилстирол,  $\alpha$ -метилстирол и стильбен, 45 2,4-диизопропилстирол, 4-трет-бутилстирол, винилбензилдиметиламин, (4-винилбензил) диметиламиноэтиловый эфир, N,N-диметиламиноэтилстирол, трет-бутоксистирол, винилпиридин и их смеси.

Примеры пригодных несшитых полимеров, предпочтительно, несшитых

эластомерных полимеров включают, но не ограничиваются ими, гомополимеры сопряженных диенов, в особенности бутадиена или изопрена, и нерегулярные или блок со- и терполимеры, по крайней мере, одного сопряженного диена, в особенности бутадиена или изопрена, по крайней мере, с одним сопряженным диеном или, по крайней мере, с одним ароматическим  $\alpha$ -олефином, и особенно стиролом и 4-метилстиролом, ароматическим диолефином, в особенности дивинилбензолом. Особенно предпочтительной является статистическая сополимеризация, возможно терполимеризация, по крайней мере, одного сопряженного диена, по крайней мере, с одним ароматическим  $\alpha$ -олефином, и, возможно, по крайней мере, одного ароматического диолефина или алифатического  $\alpha$ -олефина, и, в особенности, бутадиена или изопрена со стиролом, 4-метилстиролом и/или дивинилбензолом. Кроме этого, особенно предпочтительной является статистическая сополимеризация бутадиена с изопреном.

Примеры пригодных полимеров включают следующие:

BR - полибутадиен, CR - полихлоропрен, IR - полиизопрен, SBR - стирол/бутадиеновые сополимеры с содержанием стирольных звеньев от 1 до 60 весовых процентов, предпочтительно от 20 до 50 весовых процентов на основе общего веса сополимера, IIR - изобутилен/изопреновые сополимеры, NBR - бутадиен/акрилонитриловые сополимеры с содержанием акрилонитриловых звеньев от 5 до 60 весовых процентов, предпочтительно от 20 до 50 весовых процентов на основе общего веса сополимера, и смеси данных каучуков.

В одном варианте осуществления, полимер является полибутадиеном.

В другом варианте осуществления, эластомерный полимер является бутадиен/C1-C4-алкилакрилатным сополимером.

В другом варианте осуществления, полимер является бутадиен/стирольным сополимером.

В другом варианте осуществления, полимер является полихлоропреном.

В другом варианте осуществления, полимер является полиизопреном.

В другом варианте осуществления, полимер является стирол/бутадиеновым сополимером с содержанием стирольных звеньев от 1 до 60 весовых процентов, предпочтительно от 20 до 50 весовых процентов на основе общего веса сополимера.

В другом варианте осуществления, полимер является изобутилен/изопреновым сополимером.

В другом варианте осуществления, эластомерный полимер является частично гидрированным или полностью гидрированным БНК каучуком.

Для производства автомобильных шин особый интерес представляют природный каучук, эмульсионный СБК и СБК, полученный в растворе, с температурой стеклования выше  $-50^{\circ}\text{C}$ , полибутадиеновый каучук с высоким содержанием цис 1,4 конфигурации ( $>90\%$ ), полученный с использованием катализаторов на основе никеля, кобальта, титана или неодима, и полибутадиеновый каучук с содержанием винильных групп от 0 до 75%, и их смеси.

Кроме этого, для производства автомобильных шин особый интерес представляют следующие полимеры: полибутадиеновый каучук с высоким содержанием транс 1,4 конфигурации ( $>75\%$ ) или СБК, предпочтительно содержащий от 5 до 40 весовых процентов стирола и высокое содержание транс 1,4-полибутадиена ( $>75\%$ ) полибутадиеновой фракции сополимера. Каждый тип полимера (СБК или БК) может быть получен с одним или несколькими инициаторами, содержащими соединения щелочноземельных металлов, такими, как описано, например, в Патентах США №№

6693160; 6627715; 6489415; 6103842; 5753579; 5086136 и 3629213, включенных здесь в виде ссылок, или за счет использования катализаторов на основе кобальта, таких, как описано, например, в Патентах США №№ 6310152; 5834573; 5753761; 5448002 и 5089574, и Публикация США № 20030065114, или с использованием катализаторов на основе ванадия, таких, как описано, например, в Европейской Патентной Заявке № 1367069; Японской Патентной Заявке № 11301794 и Патенте США № 3951936, или с использованием катализаторов на основе неодима, таких, как описано, например, в Европейской Патентной Заявке №№ EP0964008 и EP0924214 и в Патентах США №№ 6184168; 6018007; 4931376; 5134199 и 4689368.

Хотя нет конкретных ограничений относительно количества используемого ароматического альфа-олефина в рассматриваемом модифицированном полимере, для большинства областей применения ароматические винильные мономеры содержатся от 5 до 60 весовых процентов от общего содержания мономера, и более предпочтительно от 10 до 50 весовых процентов (на основе общего веса полимера). Значения меньше 5 весовых процентов могут приводить к снижению свойств, препятствующих влажному проскальзыванию, сопротивления истиранию и прочности при растяжении; тогда как значения выше 60 весовых процентов приводят к увеличению потерь на гистерезис.

В зависимости от конкретного полимера и необходимого конечного применения, модифицированные полимеры настоящего изобретения предпочтительно имеют вязкость по Муни (ML 1+4, 100°C, измеренную в соответствии с ASTM D 1646 (2004)), в диапазоне от 20 до 150, и предпочтительно от 45 до 125.

В одном варианте осуществления, предпочтительное молекулярно-массовое распределение молекулярного веса рассматриваемого модифицированного полимера, представленного отношением средневесовой молекулярной массы к среднечисленной молекулярной массе, ( $M_w/M_n$ ), находится в диапазоне от 1,3 до 3,0.

Серосодержащие соединения и пероксиды являются наиболее используемыми вулканизирующими агентами. Если необходимо, вместе с вулканизирующими агентами могут быть использованы ускорители вулканизации сульфен-амидного типа, гуанидинового типа или тиурамового типа. Возможно, могут быть добавлены другие добавки, такие как окись цинка, вспомогательные вулканизирующие агенты, предохранители старения, технологические адьюванты. Вулканизирующий агент обычно добавляется к полимерной композиции в количестве от 0,5 до 10 весовых частей и предпочтительно от 1 до 6 весовых частей, на 100 весовых частей всего эластомерного полимера. Дополнительная информация о вулканизирующих агентах может быть найдена в Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology 3-ие, издательство, Wiley Interscience, N.Y. 1982, том 20, стр. 365-468, в частности "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" стр. 390-402, включенные здесь в виде ссылки. Составы, включающие модифицированные полимеры, могут быть получены смешением полимера с другими добавками, такими как масло и наполнитель. После охлаждения, добавляются один или несколько вулканизирующих агентов, таких как сера, ускоритель(и) вулканизации, и полученная смесь перемешивается с использованием смесителя типа Бенбери или открытой вальцовой мельницы, формуется в необходимую форму и вулканизируется при температуре от 140°C до 180°C, в результате чего образуется вулканизированный эластомерный продукт.

Настоящее изобретение будет более подробно пояснено за счет последующих примеров, которые не предназначены для ограничения настоящего изобретения.

#### **Экспериментальная часть**

Концентрацию силанола определяют с помощью газовой хроматомасс-спектрометрии

(ГХ-МС). Техническое устройство и данные измерений приведены ниже в Таблице 2.

Таблица 2			
Условия газовой хроматографии и масс-спектрометрии			
Условия масс-спектрометрии:		Условия газовой хроматографии (HP 6890 GC)	
Масс-спектрометр	MSD 5973 N	Колонка:	30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм Rxi 5 MS
Способ ионизации:	электронный удар	Программа печи:	40°C (1 минута) 10°K/минуту до 300°C (3 минуты)
Напряжение электронов:	70 В	Газ носитель:	Гелий, постоянный поток 1 мл/минуту
Ток эмиссии:	35 мА	Ввод:	разделение (отношение деления потока: 10) 1 мкл
Диапазон сканирования:	35-450 Дальтон	Температура инжектора:	250°C
Задержка растворителя:	3,5 мин	Автосэмплер	MPS 2
Усилитель	1671 В		
Время удержания:	3 мин		

Отношение содержания 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1,2-полидиена бутадиеновых или изопреновых полимеров определяют с помощью ИК, <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии и <sup>13</sup>C-ЯМР спектроскопии (ЯМР (AVANCE 400 прибор (1H = 400 МГц; <sup>13</sup>C = 100 МГц) BRUKER ANALYTIC GmbH, CDCl<sub>3</sub> (d1-хлороформ как для <sup>1</sup>H ЯМР, так и <sup>13</sup>C ЯМР)).

Содержание винила в сопряженных диолефиновых сегментах дополнительно определяют с помощью ИК спектра поглощения (способ Morello, IFS 66 ИК-Фурье спектрометр BRUKER ANALYTIC GmbH). Образцы ИК готовят с использованием CS<sub>2</sub> агента, вызывающего набухание.

Содержание связанного стирола определяют с использованием калибровочной кривой, полученной с использованием спектров поглощения ИК (ИК (IFS 66 ИК-Фурье спектрометр BRUKER ANALYTIC GmbH). Образцы для ИК получают с использованием CS<sub>2</sub>, в качестве агента, вызывающего набухание). Содержание стирола также определяют с использованием метода ЯМР (ЯМР (AVANCE 400 прибор (1H = 400 МГц; <sup>13</sup>C = 100 МГц) BRUKER ANALYTIC GmbH, CDCl<sub>3</sub> (d1-хлороформ как для <sup>1</sup>H ЯМР, так и <sup>13</sup>C ЯМР)).

Одноцепочечное звено ароматического винильного соединения (звено с ароматическим винильным соединением, соединенный одной связью) и длинноцепочечное звено и ароматического винильного соединения (звено, в котором связано восемь или более ароматических винильных соединений) определяют с использованием метода ЯМР (ЯМР (AVANCE 400 прибор (1H = 400 МГц; <sup>13</sup>C = 100 МГц) BRUKER ANALYTIC GmbH, CDCl<sub>3</sub> (d1-хлороформ как для <sup>1</sup>H ЯМР, так и <sup>13</sup>C ЯМР)).

Молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn) определяют из соотношения сниженной полистирольной средневесовой молекулярной массы (Mw) и среднечисленной молекулярной массы (Mn), которые измеряют с использованием гелепроникающей хроматографии (эксклюзионная хроматография размеров с определением вязкости (универсальная калибровка) в ТГФ при комнатной температуре). M<sub>p</sub> соответствует средневесовой молекулярной массе несшитого полимера. M<sub>p2</sub> соответствует средневесовой молекулярной массе сшитой фракции полимера, представляющей 2 ответвления или 2 полимерных цепи, связанных с модификатором. M<sub>p1</sub> соответствует средневесовой молекулярной массе сшитой фракции полимера, представляющей 3 ответвления или 3 полимерных цепи, связанных с модификатором. Эксклюзионная хроматография размеров калибруется с стандартным полистиролом с узким распределением. Прибор: AGILENT SERIE 1100/1200; Установленные блоки: Iso насос,



пока весь циклогексан не будет удален из стриппинг-установки. Улавливают циклогексан, отогнанные продукты реакции Модификатора концевых групп 1 и воду и анализируют с использованием ГХ-МС. Результаты приведены ниже.

Образец Сравнения (Модификатор 1 в сухом циклогексане): 0,5 частей на млн

5 Силанола 1

Циклогексан, возвращенный после эксперимента по отпарке: 64 частей на млн Силанола 1

**Получение Силанола 1 из полимера, модифицированного по концевым группам (Пример 1 в Таблице 4, приведенной далее)**

10 Раствор полимер Примера 1 (свойства см. в Таблицах с 4 по 6; получение полимера смотри далее) помещают в вышеописанную 10 л лабораторную стриппинг-установку, уже содержащую 2 л горячей воды. После закрытия стриппинг-установки начинают стриппинг-процесс (пар подается в стриппинг-установку). Улавливают циклогексан, отогнанные продукты реакции Модификатора концевых групп 1 и воду и анализируют  
15 с использованием ГХ-МС. Результаты приведены ниже. Не содержащий растворителя оставшийся полимер удаляют из стриппинг-установки и высушивают. Результаты ГХ-МС приведены ниже.

Образец Сравнения (Модификатор 1 в сухом циклогексане): 0,5 частей на млн Силанола 1

20 Циклогексан, возвращенный после эксперимента по отпарке: 64 частей на млн Силанола 1

**Процедура сополимеризации 1,3-бутадиена и стирола (Примеры 1-3)**

Каждую сополимеризацию проводят в двустенном 20 литровом стальном реакторе, который сначала продувают азотом до добавления органического растворителя,  
25 мономеров, полярного координирующего соединения, инициатора или других компонентов. Температура реактора полимеризации доводится до 60°C, если не указано иное. Затем добавляют следующие компоненты в следующем порядке: растворитель циклогексан (9000 грамм); мономер бутадиен, мономер стирол и тетраметилэтилендиамин (TMEDA). Смесь перемешивают в течение одного часа, с  
30 последующим титрованием н-бутиллитием для удаления следов влаги или других примесей. После завершения титрования, в реактор полимеризации с использованием дозирующего цилиндра из нержавеющей стали вносят дополнительные количества Силанола 1 Примера 2 и Примера 3, разбавленные 20 мл растворителя циклогексана. Затем для начала реакций полимеризации Примеров 1-3 добавляют дополнительный  
35 н-бутиллитий.

Полимеризацию проводят в течение 80 минут, не позволяя температуре процесса полимеризации превысить 60°C. После чего добавляют 0,5% от общего количества мономер бутадиена с последующим добавлением сшивающего агента. Смесь перемешивают в течение 20 минут. После чего добавляют 1,8% от общего количества  
40 мономер бутадиена с последующим добавлением модификатора концевых групп 1, если не указано иное. Для остановки процесса полимеризации спустя 45 минут полимерный раствор переносят в отдельный двустенный стальной реактор, содержащий 100 мл метанола и 5 г IRGANOX 1520, в качестве стабилизатора для полимера. Данную смесь перемешивают в течение 15 минут. Затем полученный полимерный раствор  
45 подвергают отпарке паром в течение одного часа для удаления растворителя и других летучих компонентов, и затем сушат в печи при 70°C в течение 30 минут, и затем дополнительно в течение от одного до трех дней при комнатной температуре.

Полученная полимерная композиция и ее некоторые свойства приведены далее в

Таблицах 3-5. Процент конверсии мономера и полимерная микроструктура приведены в Таблице 5. Если не указано иное, количества выражены в миллимолях. Примеры получены при идентичных условиях полимеризации, если не указано иное специально.

5

Таблица 3								
Состав Примеров								
Пример	Силанол 1 (моль)	Циклогексан (моль)	Модификатор концевых групп (моль)	Сшивающий агент (ммоль)	Бутадиен (моль)	Стирол (моль)	TMED A	n-бутиллитий (моль)
1	0	54,7	(1) 3,762	[TTC*0,308]	12,97	1,81	8,88	4,52
2	2,21	54,7+19,1**	(1) 3,98	[TTC*0,302]	12,98	1,80	8,87	4,43
3	6,23	54,7	(1) 3,87	[TTC*0,305]	12,98	1,80	8,88	4,46

\* TTC ... тетрагидрид олова - немодифицированный сшивающий агент сравнения  
 \*\* добавлено перед связыванием полимерной цепи из-за высокой вязкости полимера

10

Таблица 4							
Молекулярно-весовые свойства полимера							
Пример	Mw [г/моль]	Mn [г/моль]	Mp [г/моль]	Mp1 [г/моль]	Mp2 [г/моль]	Скорость связывания [%]	Вязкость по Муни [MU]
1	455789	314113	296572	1033823	738338	26,1	61,4
2*	1017915	616355	607916	1754912	-	44,0	94,8
3**	1862623	847332	817692	Not det	Not det	Not det	119

Not det. Означает, что значения не определены.  
 \* расходующий инициатор Силанол - приводит к более высокому молекулярному весу полимерных цепей.  
 \*\* расходующий большую часть инициатора Силанол - приводит к гораздо большему молекулярному весу полимерных цепей и относительно низкой конверсии мономера.

15

20

Таблица 5			
Структура полимера и конверсия мономера			
Пример	Содержание винила* [масс.%]	Содержание стирола** [масс.%]	Конверсия мономера [%]
1	63,61	21,0	99,9
2	62,3	21,2	97,8
3	62,8	21,0	2,7

\* Весовой процент 1,2-полибутадиеновых звеньев, в расчете на общее содержание полибутадиена сополимера.  
 \*\* Весовой процент стирола сополимера (в расчете на вес сополимера).

25

35

### Скорость связывания

Общая скорость связывания (CR(общая)) отражает сумму весов фракций связанных полимеров по отношению к общему весу полимера, включая сумму весов фракции всех связанных и несвязанных полимеров. Общая скорость связывания рассчитывается, как показано далее.  $CR(общая) = (\sum \text{Площади фракции всех связанных пиков [Пик с максимумом } M_p2 \text{ до пика с наибольшим указанным максимумом пика]}) / (\sum \text{Площади фракции всех пиков [Пик с максимумом пика } M_p1 \text{ до пика с наибольшим указанным максимумом пика]})$ .

### Определение содержания винила и стирола

Для определения связанного стирола в сополимерах стирола и бутадиена методом ИК рассматривают четыре полосы: а) полоса транс-1,4-полибутадиеновых звеньев при  $966 \text{ см}^{-1}$ , б) полоса цис-1,4-полибутадиеновых звеньев при  $730 \text{ см}^{-1}$ , с) полоса 1,2-полибутадиеновых звеньев при  $910 \text{ см}^{-1}$  и полоса стирола (ароматическая полоса стирола) при  $700 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивности полос нормируют согласно соответствующим коэффициентам экстинкции и приводят к общим 100%. Нормировку выполняют с использованием 1H- и 13C-ЯМР. Также, содержание стирола определяют с использованием метода ЯМР (ЯМР (AVANCE 400 прибор (1H = 400 МГц; 13C = 100 МГц) BRUKER ANALYTIC GmbH, CDCl<sub>3</sub>)).

45

### Определение конверсии мономера по содержанию сухого остатка полимера

Определение содержания сухого остатка конечного полимерного раствора проводят

с применением термогравиметрического метода анализа.

5 Определение содержания сухого остатка: Полимерный раствор, помещенный в алюминиевую чашку с известным весом, взвешивают, и, после чего, помещают в HR73 METTLER TOLEDO HALOGEN MOISTURE ANALYZER. В нем выпаривают растворитель при температуре 140 °С с использованием инфракрасного излучения. Анализатор измеряет вес образца каждые 50 секунд. Когда пять последовательных значений не различаются более чем на 1 мг, измерение прекращают. Предполагается, что на данном этапе вес образца полимера является неизменным, и полимер снова взвешивают для определения конечного веса образца полимера.

10 Для определения содержания сухого остатка проводят следующий расчет:  
Содержание сухого остатка = Количество сухого полимера/Количество полимерного раствора × 100. Полученный в результате эксперимента полимер (называемый выход полимера) рассчитывается исходя из содержания сухого остатка согласно следующему расчету: Выход полимера = (Общее количество всех компонентов, добавленных в сосуд для полимеризации × Содержание сухого остатка)/100.

15 Конверсию мономера рассчитывают согласно следующему расчету: Конверсия мономера = (Выход полимера/ Общее количество мономеров, добавленное в реактор полимеризации) × 100.

20 Полимеризация, согласно Примеру 1 (см. Таблицу 4), является полимеризацией сравнения. Низкая концентрация Силанола 1 2,21 ммоль (Пример 2) приводит к значительному повышению молекулярного веса полимера, например, увеличению средневесовой молекулярной массы  $M_w$  от 455785 г/моль до более, чем одного миллиона г/моль. Дальнейшее значительное увеличение присутствия Силанола 1 в полимеризации (Пример 3) приводит к практически полной инактивации активатора полимеризации.  
25 Таким образом, согласно Примеру 3, любая полимеризация происходит с трудом (степень конверсии мономера лишь 2,7% - см. Таблицу 6).

#### **Удаление силанолов с использованием окиси алюминия**

Используемая окись алюминия, тип 507-С нейтральная (оксид алюминия для колонного хроматографического адсорбционного анализа по Брокману),  
30 приобретают у SAMAG Chemie Erzeugnisse und Adsorptionstechnik AG.

Окись алюминия тип 507-С нейтральная размер частиц: 0,040-0,160 мм

Окись алюминия тип 507-С нейтральная средний размер пор: 6 нм

Окись алюминия тип 507-С нейтральная значение pH: при 100 г/л  $H_2O$  (20°C) 6,5-7,5 (суспензия)

#### **35 Активация окиси алюминия - Общая процедура**

Нейтральную окись алюминия 507-С (100 г) нагревают в печи при 250°C в течение трех часов. После чего окись алюминия помещается в горячий "250 мл «круглодонный стеклянный сосуд», который затем закрывают и соединяют с вакуумной линией. Окись алюминия охлаждают до комнатной температуры (20-24°C) при пониженном давлении  
40 (-0,5 мбар), и затем переносят в глоубокс. Там сосуд с окисью алюминия продувают азотом. Затем сосуд с активированной окисью алюминия охлаждают и хранят в атмосфере азота.

500 мл сосуд Шленка сначала продувают азотом перед добавлением 200 г циклогексана и 20,5 мг Силанола 1, Силанола 2, Силанола 3 или гексаметилдисилоксана.  
45 Раствор перемешивают в течение пяти минут. Затем отбирают 0,5 мл аликвоты раствора (образец сравнения а) для определения методом ГХ-МС. После чего, в сосуд Шленка добавляют активированную окись алюминия (10 г). Затем суспензию дополнительно перемешивают в течение пяти минут, и из сосуда Шленка отбирают вторую аликвоту

(образец б). Содержимое сосуда Шленка дополнительно перемешивают в течение пяти минут перед отбором из сосуда Шленка третьей аликвоты (образец с). Все аликвоты образцов визуально не содержат окись алюминия. Затем, с использованием ГХ-МС, в образце определяют концентрацию индивидуального силанола. Результаты приведены

5 ниже.

**Удаление Силанола 1 (Триэтилсиланол)**

Образец сравнения а) 88 частей на млн Силанола 1

период контакта 5 минут образец б) <1 частей на млн Силанола 1

период контакта 20 минут образец с) <1 частей на млн Силанола 1

10 **Удаление Силанола 2 (Тригексилсиланол)**

Образец сравнения а) 92 частей на млн Силанола 2

период контакта 5 минут образец б) <1 частей на млн Силанола 2

период контакта 20 минут образец с) <1 частей на млн Силанола 2

**Удаление Силанола 3 (трет-Бутилдиметилсиланол)**

15 Образец сравнения а) 89 частей на млн Силанола 3

период контакта 5 минут образец б) <1 частей на млн Силанола 3

период контакта 20 минут образец с) <1 частей на млн Силанола 3

**Удаление гексаметилдисилоксана**

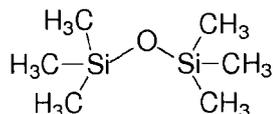
Образец сравнения а) 112 частей на млн гексаметилдисилоксана

20 период контакта 5 минут образец б) 108 частей на млн гексаметилдисилоксана

период контакта 20 минут образец с) 108 частей на млн гексаметилдисилоксана

Гексаметилдисилоксан представлен ниже следующей Формулой 22

25



(Формула 22)

Как видно из вышеприведенных результатов, контакт силанольного раствора с активированной окисью алюминия значительно снижает количество силанола в жидкой

30 фазе. Соединения с аналогичной структурой, но у которых отсутствует Si-OH группа, такие например как, гексаметилдисилоксан, не удаляются выбранной активированной окисью алюминия.

**Эффективность регенерированной окиси алюминия**

**Эксперимент № 1а (см. Таблицу 6):**

35 Нейтральную окись алюминия САМАГ 507-С активируют, как описано выше, в сосуде Шленка. Затем в отдельный сосуд Шленка к 200 г циклогексана добавляют Силанол 1 (21,0 мг), и раствор перемешивают в течение пяти минут. Затем отбирают аликвоту раствора 0,2 мл (образец сравнения 1а перед контактом с окисью алюминия), представляющую образец S № 1а-1, для определения методом ГХ-МС. После чего в

40 сосуд Шленка, содержащий указанный «21,0 мг Силанола 1 в 200 г циклогексана», добавляют активированную окись алюминия (2,5 г). Затем суспензию перемешивают в течение дополнительных пяти минут, и из сосуда Шленка отбирают вторую аликвоту (Образец 1а, образец после контакта с окисью алюминия) для ГХ-МС анализа (S. № 1а-2).

45 **Получения «Регенерированной окиси алюминия» для Эксперимента № 2а и 2б**

Сначала второй сосуд Шленка продувают азотом перед добавлением 5 г той же «активированной партии нейтральной САМАГ 507-С neutral», используемой для

получения Образца 1а-2. После чего, окись алюминия в сосуде Шленка полностью покрывают 15 г Силанола 1, который добавляют в сосуд, и смесь выдерживают в течение трех дней, при пониженном давлении (вакууме) удаляют Силанол 1, и сухую окись алюминия снова активируют, как указано выше.

5 **Эксперимент № 2а (см. Таблицу 6)**

Повторно активированная окись алюминия (2,5 г) используется для Примера № 2а.

10 Концентрацию Силанола 1 в чистом циклогексане (циклогексан, не содержащий Силанол 1) определяют до добавления циклогексана к повторно активированной окиси алюминия (образец S 2а-1) с использованием ГХ-МС анализа. Затем в сосуд Шленка добавляют 2,5 г повторно активированной окиси алюминия, а затем 80 г циклогексана. Раствор перемешивают в течение пяти минут. Затем отбирают аликвоту раствора 0,5 мл для определения методом ГХ-МС (образец S № 2а-2). После чего растворитель циклогексан удаляют при пониженном давлении и температуре 30°C. Полученную окись алюминия, не содержащую растворитель, используют для эксперимента № 2б.

15 **Эксперимент № 2б (см. Таблицу 6)**

В сосуд Шленка добавляют циклогексан (80 г) и Силанол 1 (20,5 мг). Раствор перемешивают в течение пяти минут. Затем отбирают аликвоту раствора 0,5 мл (образец S № 2б-1) для определения методом ГХ-МС. Затем указанный раствор «20,5 мг Силанола 1 в 80 г циклогексана» добавляют к повторно активированной окиси алюминия, 20 полученной после завершения эксперимента № 2а. Раствор перемешивают в течение пяти минут. Затем отбирают аликвоту раствора 0,5 мл для определения методом ГХ-МС (образец S № 2б-2).

25 Все аликвоты образцов визуально не содержат окись алюминия. С использованием ГХ-МС, в образце определяют концентрацию индивидуального силанола. Результаты приведены ниже в Таблице 7.

Таблица 6 Анализ циклогексана до и после обработки активированной или регенерированной окисью алюминия			
Эксперимент №	Окись алюминия <sup>2</sup> [г] <sup>4</sup>	Силанол 1 - после контакта с окисью алюминия <sup>2</sup> - [частей на млн] <sup>3</sup>	Силанол 1* - до контакта с окисью алюминия <sup>2</sup> - [частей на млн] <sup>1</sup>
Эксперимент № 2а	2,5 повторно активированная***	<1 S № 2а-2	0 (0 мг)** S № 2а-1
Эксперимент № 2б	2,5 повторно активированная***	50 (4 мг) S № 2б-2	256 (20,5 мг)** S № 1а-1
Эксперимент № 1а	2,5****	<1 (0,2 ч/млн) S № 1а-2	105 (21,0 мг)* S № 1а-1

35 \* Количество Силанола 1, разбавленного в 200 г Циклогексана  
 \*\* Количество Силанола 1, разбавленного в 80 г  
 \*\*\* Повторно активированная окись алюминия после выдерживания с 15 г Силанола 1 в течение трех дней.  
 \*\*\*\* Активированная окись алюминия, которая до этого не выдерживалась с Силанолом 1

1 частей на млн означает части Силанола 1 на миллион частей циклогексана, рассчитанные исходя из взвешенного количества указанного Силанола 1, добавленного к указанному взвешенному количеству циклогексана перед добавлением окиси алюминия.  
 2 Для каждого образца, используют тип нейтральный SAMAG 507-С.  
 3 частей на млн означает части Силанола на миллион частей циклогексана, что определено с помощью газовой хроматографии (ГХ) после выдерживания Силанола 1 в растворе циклогексана, содержащего 2,5 г окиси алюминия, в течение 5 минут.  
 4 г является единицей измерения в граммах  
 S. означает образец

Несмотря на то, что почти одинаковое количество Силанола 1 контактировало с повторно активированной окисью алюминия, после контакта с данной окисью алюминия 45 наблюдалась повышенная концентрация Силанола 1. Данное наблюдение показывает, что после повторной активации окиси алюминия некоторые поверхностные -ОН группы были недоступны для реакции с Силанолом 1.

**Различные рН сорта одной исходной окиси алюминия**

Исследуют различные рН сорта исходной окиси алюминия на эффективность удаления силанола, с использованием процедуры, описанной ниже (см. Таблицу 7).

Определяют концентрацию Силанола 3 в чистом циклогексане (перегнанном и высушенном) (образец S. № 6-1). 500 мл сосуд Шленка сначала продувают азотом перед добавлением 200 г циклогексана и окиси алюминия. Раствор перемешивают в течение пяти минут. Затем отбирают 0,5 мл аликвоты раствора (образец S № 6-2) для определения методом ГХ-МС. Образец S № 6-2 является сравнением для Образца S № 3-2, S № 4-2 и S № 5-2 (см. Таблицу 8), и показывает, что без добавления силанола, силанол не может быть обнаружен). Для Эксперимента № 3, № 4 и № 5 к 200 г циклогексана добавляют различные концентрации силанола 3. Концентрации силанола в частей на млн до контакта с силанолом 3 в растворе циклогексана с окисью алюминия рассчитывают исходя из взвешенного количества добавленного силанола к взвешенному количеству циклогексана (рассчитанные значения V. № 3-1; V. № 4-1 и V. № 5-1). После чего в сосуд Шленка добавляют активированную окись алюминия (2,5 г, основную, кислую или нейтральную). Затем суспензию перемешивают в течение дополнительных пяти минут, и из сосуда Шленка отбирают аликвоты (Образцы S. № 3-2, S. № 4-2 или S. № 5-2). Все аликвоты образцов визуально не содержат окись алюминия. Затем с использованием ГХ-МС определяют концентрацию индивидуального силанола 3.

Результаты, а также количества и типы окиси алюминия, и количества Силанола 3 приведены далее в Таблице 7.

Результаты по удалению Силанола 3 с использованием основной, кислой и нейтральной окиси алюминия показывают, что нет резкой разницы по абсорбции силанола. Различные сорта дают разные значения рН в воде.

Таблица 7			
Удаление Силанола 3			
Эксперимент №	Окись алюминия [г] <sup>3</sup>	Силанол 3 - после контакта с окисью алюминия -[ч/млн] <sup>1</sup>	Силанол 3 - до контакта с окисью алюминия -[ч/млн] <sup>2</sup>
Эксперимент № 6	2,5**	<1 S № 6-2	0 (0 мг)* S № 6-1
Эксперимент № 5	2,5**	48 (9,6 мг) S № 5-2	250 (50 мг)* V № 5-1
Эксперимент № 4	2,5****	58 (11,6 мг) S № 4-2	250 (50 мг)* V № 4-1
Эксперимент № 3	2,5***	62 (12,4 мг) S № 3-2	250 (50 мг)* V № 3-1

<sup>1</sup> частей на млн означает части Силанола 3 на миллион частей циклогексана, что определено с помощью газовой хроматографии (ГХ) после выдерживания Силанола 3 в растворе циклогексана, содержащего 2,5 г окиси алюминия, в течение 5 минут. Силанол 3 измерен в 200 г циклогексана

<sup>2</sup> частей на млн означает части Силанола 3 на миллион частей циклогексана, рассчитанные исходя из взвешенного количества Силанола 3, добавленного к 200 г циклогексана перед добавлением окиси алюминия.

<sup>3</sup> г является единицей измерения в граммах

\* Количество (мг) Силанола 3

\*\* Тип нейтральный SAMAG 507-C

\*\*\* Тип основной SAMAG 5016-A-1 (рН: 9,5)

\*\*\*\* Тип кислый SAMAG 504-C-1 (рН: 4,5)

S. означает образец

V. означает рассчитанное значение

#### Различные исходные окиси алюминия

Четыре образца окиси алюминия исследуют на удаление силанола (трет-бутилдиметилсиланол), с использованием отношения окиси алюминия к силанолу «2,5 г, 5,0 г или 10 г» к «50 мг» в 100 г циклогексана. Результаты приведены в Таблице 8. Один образец окиси алюминия исследуют на удаление силанола (триметилсиланола), с использованием отношения окиси алюминия к силанолу 10 г к 50 мг в 100 г циклогексана. Результаты приведены в Таблице 8.

Активация окиси алюминия (аналогично активации SAMAG 507-C, как указано выше):

- а) Нагревание в течение четырех часов при 200°C,
- б) Охлаждение до комнатной температуры при пониженном давлении, и
- в) Хранение и работа в атмосфере азота.

Окись алюминия SAMAG-507-C показала наилучшее удаление силанола. Окись алюминия UOP AZ-300 (Адсорбент 7×14) показала очень хорошее удаление силанола.

Таблица 8			
Анализы силанола, содержащегося в циклогексане, после обработки активированными различными исходными окисями алюминия			
Тип окиси алюминия	Окись алюминия [г]	трет-бутилдиметилсиланол - после обработки окисью алюминия - измеренный по ГХ [ч/млн]/[мг]	трет-бутилдиметилсиланол - до обработки окисью алюминия - рассчитанный [ч/млн]/[мг]
Нейтральная SAMAG-507-C	2,5	30/6	250/50,0*
Активированная окись алюминия UOP D-201*****	2,5	259/51,8	250/50,0*
Активированная окись алюминия UOP D-201*****	5,0	182/36,4	250/50,0*
Адсорбент UOP AZ-300*****	5,0	166/33,2	250/50,0*
Адсорбент UOP CG-731	5,0	178/35,6	250/50,0*
Активированная окись алюминия UOP 9139A	5,0	216/43,2	250/50,0*
Сравнение (без окиси алюминия)		481/48,1	500/50,0**
Активированная окись алюминия UOP D-201*****	10,0	102/10,2	500/50,0**
Адсорбент UOP AZ-300*****	10,0	48/4,8	500/50,0**
UOP-CG-731	10,0	119/11,9	500/50,0**
Активированная окись алюминия UOP 9139A	10,0	246/24,6	500/50,0**
Окись алюминия [г]	Окись алюминия [г]	триметилсиланол - после обработки окисью алюминия - измеренный по ГХ [ч/млн]/[мг]	триметилсиланол - до обработки окисью алюминия - рассчитанный [ч/млн]/[мг]
Сравнение (без окиси алюминия)		519/51,9	500/50,0***
Адсорбент UOP AZ-300*****	10,0	6/0,6	500/50,0***
* третбутилдиметилсиланол, растворенный в 200 г циклогексана; 5 минут перемешивания после добавления Окиси алюминия			
** третбутилдиметилсиланол, растворенный в 100 г циклогексана; 10 минут перемешивания после добавления Окиси алюминия			
*** Количество триметилсиланола, растворенное в 100 г циклогексана; 10 минут перемешивания после добавления Окиси алюминия			
**** 7×14 меш (2,8 мм × 1,4 мм) (номинал 1/16 дюйма)			
***** 7×12 меш (2,8 мм × 1,4 мм) (номинал 1/16 дюйма)			

Адсорбент UOP AZ-300 7×14 информация о сорте от UOP:

а) MSDS информация

содержание окиси алюминия < 90масс. %  
 содержание цеолита < 30 масс. %  
 вода < 15 масс. %

Активированная окись алюминия UOP 9139A информация о сорте от UOP:

а) MSDS информация

содержание окиси алюминия < 95 масс. %  
 содержание оксида натрия < 15 масс. %  
 вода < 15 масс. %

Активированная окись алюминия UOP D-201 7×12 информация о сорте от UOP:

а) MSDS информация

содержание окиси алюминия < 95 масс. %  
 вода < 15 масс. %

Активированная окись алюминия UOP CG-731 7×12 информация о сорте от UOP:

а) MSDS информация

содержание окиси алюминия (масс. %) < 95

вода (масс.%)	< 15
оксид натрия (масс.%)	< 10

Несмотря на то, что изобретение было описано достаточно подробно за счет предшествующих конкретных вариантов осуществления, главным образом, данные подробности предназначены для пояснения. Специалистом в данной области техники могут быть сделаны различные модификации без отклонения от сущности и объема изобретения, как описано в последующей формуле изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ получения полимера, выбранного из следующих: (а) модифицированного интерполимера, содержащего, в полимеризованной форме, сопряженный диен и ароматический альфа-олефин, или (b) модифицированного полимера, содержащего, в полимеризованной форме, сопряженный диен, включающий, по крайней мере, следующие стадии:

15 полимеризацию мономеров, содержащих, по крайней мере, один сопряженный диеновый мономер, по крайней мере, в одном реакторе полимеризации в присутствии, по крайней мере, одного растворителя для образования полимера,

возможно, связывание части полимерных цепей с использованием, по крайней мере, одного агента сочетания;

20 модификацию полимера, по крайней мере, одним модификатором, растворенным в сухом циклогексане, по крайней мере, в одном реакторе в присутствии, по крайней мере, одного растворителя для образования раствора модифицированного полимера;

контакт раствора модифицированного полимера с водой;

удаление, по крайней мере, одного растворителя из реактора;

25 контакт удаленного растворителя, по крайней мере, с одним материалом, содержащим окись алюминия, окись кремния и/или алюмосиликаты, который будет реагировать и/или адсорбировать силанол, давая очищенный растворитель;

удаление силанола из растворителя;

рециркуляцию очищенного растворителя обратно, по крайней мере, в один реактор

30 или емкость для хранения,

где модификатор выбран из одного или нескольких следующих от А) до Е):



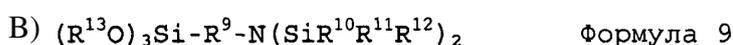
где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом;

35  $R^4$  является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиоалкилом или их комбинацией; и где  
40 каждый алкил может быть линейным или разветвленным и насыщенным или ненасыщенным;

$R^1$  и  $R^3$  являются одинаковыми или различными и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три

45 (гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;

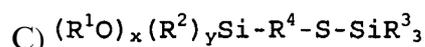


где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом;

$R^9$  является группой, выбранной из  $(C_7-C_{100})$ аралкила,  $(C_6-C_{100})$ арила,  $(C_1-C_{100})$ алкила или  $(C_2-C_{100})$ диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп:  $(C_1-C_4)$ алкилом,  $(C_1-C_4)$ алкокси,  $(C_6-C_{16})$ арилом,  $(C_7-C_{16})$ аралкилом, амином, тиаалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным и насыщенным или ненасыщенным;

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  и  $R^{13}$  являются одинаковыми или различными и каждый независимо выбран из водорода (H),  $(C_1-C_{16})$ алкила,  $(C_6-C_{16})$ арила,  $(C_7-C_{16})$ аралкила или  $(C_3-C_{30})$ три(гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из  $(C_1-C_{16})$ алкила,  $(C_6-C_{16})$ арила или  $(C_7-C_{16})$ аралкила;



Формула 10

где:

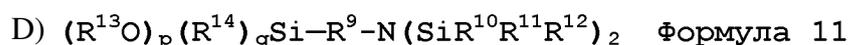
Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом, x является целым числом, выбранным из 1 и 2;

y является целым числом, выбранным из 1 и 2;

$x+y=3$ ;

$R^4$  является группой, выбранной из  $(C_7-C_{100})$ аралкила,  $(C_6-C_{100})$ арила,  $(C_1-C_{100})$ алкила или  $(C_2-C_{100})$ диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп:  $(C_1-C_4)$ алкилом,  $(C_1-C_4)$ алкокси,  $(C_6-C_{16})$ арилом,  $(C_7-C_{16})$ аралкилом, амином, тиаалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным и насыщенным или ненасыщенным;

$R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  являются одинаковыми или различными и каждый независимо выбран из водорода (H),  $(C_1-C_{16})$ алкила,  $(C_6-C_{16})$ арила,  $(C_7-C_{16})$ аралкила или  $(C_3-C_{30})$ три(гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из  $(C_1-C_{16})$ алкила,  $(C_6-C_{16})$ арила или  $(C_7-C_{16})$ аралкила;



Формула 11

где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом, p является целым числом, выбранным из 1 и 2;

q является целым числом, выбранным из 1 и 2;

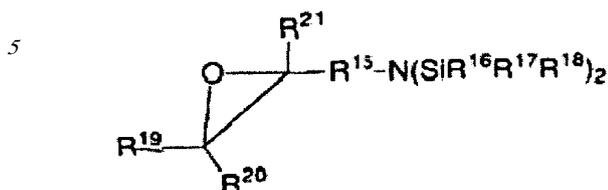
$p+q=3$ ;

$R^9$  является группой, выбранной из  $(C_7-C_{100})$ аралкила,  $(C_6-C_{100})$ арила,  $(C_1-C_{100})$ алкила или  $(C_2-C_{100})$ диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп:  $(C_1-C_4)$ алкилом,  $(C_1-C_4)$ алкокси,  $(C_6-C_{16})$ арилом,  $(C_7-C_{16})$ аралкилом, амином, тиаалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным и насыщенным или ненасыщенным;

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  являются одинаковыми или различными и каждый независимо выбран из водорода (H),  $(C_1-C_{16})$ алкила,  $(C_6-C_{16})$ арила,  $(C_7-C_{16})$ аралкила или  $(C_3-C_{30})$

)три(гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила;

Е)



формула 12

10 где:

Si является кремнием; S является серой; O является кислородом; N является азотом,

R<sup>15</sup> является группой, выбранной из (C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub>)аралкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>100</sub>)арила, (C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>)алкила или (C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>)диалкилэфира (алкил-О-алкил), и где каждая группа, возможно, замещена, по крайней мере, одной из следующих групп: (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом, амином, тиаалкилом или их комбинацией; и где каждый алкил может быть линейным или разветвленным и насыщенным или ненасыщенным;

20 R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> и R<sup>21</sup> являются одинаковыми или различными и каждый независимо выбран из водорода (H), (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>)три(гидрокарбил)силила, и где каждая из гидрокарбильных групп независимо выбрана из (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)алкила, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арила или (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкила или их комбинации.

25 2. Способ по п.1, где, по крайней мере, один растворитель включает циклогексан.

3. Способ по п.1, где, по крайней мере, один растворитель также включает алкан.

4. Способ по п.1, где полимер является модифицированным интерполимером, содержащим, в полимеризованной форме, сопряженный диен и ароматический альфа-олефин.

30 5. Способ по п.1, где полимеризацию осуществляют в ходе последовательной периодической полимеризации или непрерывной полимеризации.

6. Способ по п.1, где, по крайней мере, один материал находится в колонне.

7. Способ по одному из пп.1-6, где силанол выбран из соединения Формулы 3:

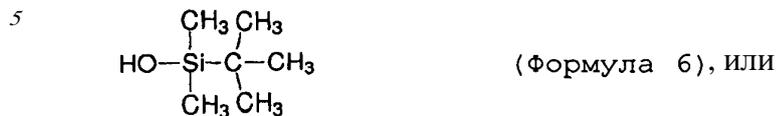


где:

Si является кремнием; O является кислородом; H является водородом;

40 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> являются одинаковыми или различными и каждый независимо является группой, имеющей от 1 до 80 атомов, не являющихся водородом, и которая является гидрокарбиллом, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть линейной или разветвленной, насыщенной или ненасыщенной, и где каждая гидрокарбильная группа независимо может быть, возможно, замещена (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилом, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси, (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>)арилом, (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)аралкилом или их комбинацией.

45 8. Способ по одному из пп.1-6, где силанол выбран из одного или нескольких следующих соединений:



9. Способ по одному из пп.1-6, где модифицированный полимер выбран из модифицированного сополимера бутадиена и стирола или модифицированного полибутадиена.

15 10. Способ по одному из пп.1-7, где, по крайней мере, один растворитель пропускают, по крайней мере, через две колонны, соединенные последовательно, содержащие, по меньшей мере, материал, определенный в п.1.

11. Способ по п.10, где, как только колонна вырабатывается (полная емкость), поток, по крайней мере, одного растворителя пускают в обход данной колонны и направляют  
20 в другую колонну.

12. Способ по п.11, где выработанную колонну регенерируют или заменяют новым материалом и где поток, по крайней мере, одного растворителя снова перенаправляют в данную колонну.

13. Способ по одному из пп.1-6, где, по крайней мере, один растворитель  
25 рециркулирует при скорости от 50 до 70 м<sup>3</sup> растворителя в час.

14. Способ по п.7, где модифицированный полимер выбран из модифицированного сополимера бутадиена и стирола или модифицированного полибутадиена.

15. Способ по п.8, где модифицированный полимер выбран из модифицированного сополимера бутадиена и стирола или модифицированного полибутадиена.  
30

35

40

45