

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2021/154112 A1

(43) Дата международной публикации
05 августа 2021 (05.08.2021)

(51) Международная патентная классификация:

<i>C08F 36/04</i> (2006.01)	<i>C08K 5/5415</i> (2006.01)
<i>C08F 36/06</i> (2006.01)	<i>C08C 19/25</i> (2006.01)
<i>C08F 136/06</i> (2006.01)	<i>C08C 19/44</i> (2006.01)
<i>C08F 4/52</i> (2006.01)	<i>C08L 15/00</i> (2006.01)
<i>C08F 4/44</i> (2006.01)	<i>C08L 9/00</i> (2006.01)
<i>C08F 4/42</i> (2006.01)	

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2020/000042

(22) Дата международной подачи:
29 января 2020 (29.01.2020)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(71) Заявитель: ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СИБУР ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР ХОЛДИНГ") (PUBLIC JOINT STOCK COMPANY "SIBUR HOLDING" (PJSC "SIBUR HOLDING")) [RU/RU]; Восточный промышленный район, квартал 1, 6, строение 30 Тюменская область, г. Тобольск, 626150, Tyumen Region, g. Tobolsk (RU).

(72) Изобретатели: ЯРЦЕВА, Татьяна Александровна (IARTSEVA, Tatiana Aleksandrovna); ул. Мопра, 19/1, кв. 134 г. Воронеж, 394033, g. Voronezh (RU). ЛАГУНОВА, Светлана Алексеевна (LAGUNOVA, Svetlana Alekseevna); Ленинский проспект, 9/2, кв. 3 г. Воронеж, 394029, g. Voronezh (RU). АРТЕМЬЕВА, Ольга Ива-

новна (ARTEMEVA, Olga Ivanovna); ул. Волжская, 52-а, кв. 49 г. Воронеж, 394008, g. Voronezh (RU).

(74) Агент: ЮРИДИЧЕСКАЯ ФИРМА "ГОРОДИСКИЙ И ПАРТНЕРЫ" и др. (LAW FIRM "GORODISSKY & PARTNERS" LTD. et al.); МИЦ, Александр Владимирович, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, Москва, 129090, Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED POLYDIENES

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИДИЕНОВ

(57) Abstract: The invention relates to the production of synthetic rubbers for use in manufacturing tyres and tyre components, golf balls and industrial rubber products. More particularly, the present invention relates to a method for producing a modified polydiene by polymerizing a conjugated diene in an organic solvent medium using a modified catalyst complex including a lanthanide, an organoaluminium compound, a halogen-containing component and a maleinized low molecular weight polybutadiene, and subsequently carrying out post-polymerization modification using at least one oligomeric silicate, and further relates to a polydiene produced using said method. The present invention also relates to rubber mixes produced using a modified polydiene as the base. The technical result of the present invention is the production of a modified (branched and functionalized) stereoregular polydiene characterized by a narrow molar mass distribution and low cold flow properties. A further result of the invention is the production of rubber mixes which are characterized by a uniform distribution of filler and exhibit improved processability (low Mooney viscosity values) and tear resistance.

(57) Реферат: Изобретение относится к производству синтетических каучуков, применяемых в производстве шин и деталей шин, мячей для игры в гольф и «резиновых технических изделий. А именно настоящее изобретение относится к способу получения модифицированного полидиена полимеризацией сопряженного диена в среде органического растворителя с применением модифицированного каталитического комплекса, включающего лантаноид, алюминийорганическое соединение, галогенсодержащий компонент и маленизированный низкомолекулярный полибутадиен, с последующей постполимеризационной модификацией, по меньшей мере, одним олигомерным силикатом и полидиену, полученному данным способом. Также настоящее изобретение относится к резиновым смесям, полученным на основе модифицированного полидиена. Технический результат настоящего изобретения - получение модифицированного (разветвленного и функционализированного) стереорегулярного полидиена, характеризующегося узким молекулярно-массовым распределением и низкой хладотекучестью. Еще один результат изобретения - получение резиновых смесей, характеризующихся равномерным распределением наполнителя, обладающих улучшенной технологичностью (низкие значения вязкости по Муни) и сопротивлением раздиру.



WO 2021/154112 A1

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИДИЕНОВ

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к производству синтетических каучуков, применяемых в производстве шин и деталей шин, мячей для игры в гольф и
5 резиновых технических изделий.

А именно настоящее изобретение относится к способу получения модифицированного полидиена полимеризацией сопряженного диена в среде органического растворителя с применением модифицированного каталитического комплекса, включающего лантаноид, алюминийорганическое соединение,
10 галогенсодержащий компонент и малесинизированный низкомолекулярный полибутadiен, с последующей постполимеризационной модификацией, по меньшей мере, одним олигомерным силикатом.

Также настоящее изобретение относится к резиновым смесям, полученным на основе модифицированного полидиена.

15 Уровень техники

В патенте RU2569673 раскрыт способ получения полидиена полимеризацией сопряженного диена в присутствии активного катализатора и амина, где амин вводят до того, как заполимеризовалось 5% сопряженного диенового мономера. Указанный прием позволяет получать полидиен с
20 реакционноспособным концом цепи. Кроме того, данный способ включает вариант дополнительной стадии взаимодействия функционализирующего агента с указанным реакционноспособным концом цепи.

Введение амина осуществляют для снижения риска протекания неконтролируемой полимеризации и засорения реактора.

25 Однако присутствие амина в каталитическом комплексе приводит к образованию осадка, который препятствует протеканию реакции полимеризации. Кроме того, одним из компонентов каталитического комплекса является метилалюмоксан, который характеризуется плохой устойчивостью при хранении, способствует увеличению зольности полимера, а также является дорогостоящим
30 соединением.

Известно, что при проведении постполимеризационной и полимеризационной модификации малеиновыми фрагментами происходит

взаимодействие активного центра (с растущей макромолекулой) с карбонильными группами с последующим изменением молекулярных параметров и пластико-эластических свойств полибутадиенов. При этом обнаружены новые явления. В частности, при подаче модификатора непосредственно в готовый каталитический комплекс (полимеризационная модификация) модификатор не только обрывает процесс полимеризации, но и обеспечивает результаты, которые, по мнению автора статьи, можно рассматривать как близкие к постполимеризационной модификации (В.Л. Золотарев, К вопросу о механизме процесса постполимеризационной модификации неодимового 1,4-цис-полибутадиена, журнал «Высокомолекулярные соединения», № 3, 2015, с.8-10).

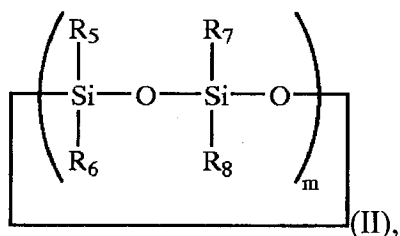
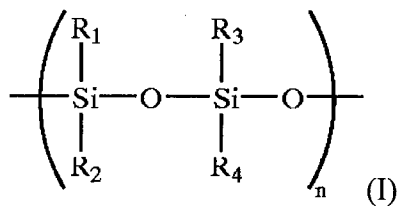
Тем не менее, в статье не приведена информация о механизме модификации полимера в случае применения вышеуказанного каталитического комплекса, а также не указана информация о том, какие именно свойства полимера были улучшены. Кроме того, очевидно, что применение одного только малеинизированного полибутадиена для модификации, независимо от момента ввода, не обеспечивает возможности получения полимера с улучшенной технологичностью и перерабатываемостью.

В патенте US7112632 раскрыт способ получения полибутадиена с низкой степенью разветвленности. Предложенный способ включает: (а) стадию полимеризации бутадиена; (б) обработку раствора полимера, полученного после завершения стадии (а), с помощью связующего агента, выбранного из: (i) полиненасыщенных натуральных масел; (ii) бутадиен и/или изопреновых олигомеров; (iii) бутадиен и/или изопреновых сополимеров с винилареновыми мономерами; ненасыщенные связи, присутствующие в соединениях (i) - (iii), по меньшей мере, частично замещены группами, выбранными из эпоксидов, ангидридов и сложных эфиров; (с) стоппирование полибутадиена с низкой степенью разветвленности, полученного после завершения стадии (b).

Однако осуществление технического решения согласно данному патенту, т.е. конечная постполимеризационная модификация, приводит к высокому расходу малеинизированного полибутадиена.

Из патента US6624256 известен способ получения функционализованного силоксаном полибутадиена с высоким содержанием

1,4-цис-звеньев. Способ предполагает полимеризацию 1,3-бутадиена и последующую модификацию силоксановым соединением, представленным формулами I или II:



5

Где R_1 - R_8 являются одинаковыми или различными и включают галоген, или представляют собой C_1 - C_{20} -алкил- или арильную группу, а n и m являются целыми числами от 1 до 20.

Из US6624256 следует, что, используя в качестве модификатора кремнийсодержащие вещества (I и II), получают полибутадиен с высокой износостойкостью, однако, полученный каучук характеризуется высоким значением полидисперсности, что негативно сказывается на свойствах получаемых из него резин.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения наноструктурированных полимеров на основе сопряженных диенов, известный из патента RU2475503. Согласно патенту наноструктурированные полимеры на основе сопряженных диенов получают в присутствии катализаторов на основе соединений редкоземельных металлов с последующим взаимодействием с наносочленяющим агентом. Причем наносочленяющими агентами являются олигомерные силикаты формулы:

20



в которой X -- алкокси группа формулы OR, причем R -- насыщенный или ненасыщенный алифатический углеводородный остаток с 1-30 атомами углерода, циклоалифатический углеводородный остаток с 5-30 атомами углерода или ароматический углеводородный остаток с 6-30 атомами углерода, и n -- число

25

более 0, предпочтительно более 1, особенно предпочтительно более 2.

Также согласно патенту RU2475503 в зависимости от требуемых свойств подлежащих получению полимеров подобные наносочленяющие агенты можно вводить в реакционную систему в любой момент времени.

5 Недостатком данного изобретения является то, что получаемые таким образом каучуки обладают, широкой полидисперсностью, что негативно сказывается на свойствах получаемых на их основе резин.

Раскрытие Изобретения

Полибутадиен, имеющий линейную стереорегулярную структуру, 10 позволяет получать резиновые смеси для шин, обладающие высокими физико-механическими свойствами (прочность, упруго-гистерезисные свойства (УГС), истираемость, износостойкость и др.), но при этом такие полибутадиены характеризуются высокой вязкостью, что негативно сказывается на перерабатываемости резиновых смесей, и высокой хладотекучестью, что создает 15 проблемы на стадии выделения полимера и при его хранении.

Задача настоящего изобретения состоит в снижении значений хладотекучести полимера и улучшении перерабатываемости резиновых смесей.

Поставленная задача решается за счет осуществления способа получения модифицированного полидиена (предпочтительно полибутадиена), включающего 20 следующие стадии: 1) приготовление каталитического комплекса на основе соединения лантаноида, алюминийорганического соединения, галогенсодержащего компонента и сопряженного диена; 2) взаимодействие каталитического комплекса, полученного на стадии 1) и малеинизированного низкомолекулярного полибутадиена с получением модифицированного 25 каталитического комплекса; 3) проведение полимеризации сопряженного диена в среде органического растворителя с применением каталитического комплекса, полученного на стадии 2); 4) постполимеризационная модификация полученного полидиена, по меньшей мере, одним олигомерным силикатом.

Технический результат настоящего изобретения - получение 30 модифицированного (разветвленного и функционализированного) стереорегулярного полидиена, характеризующегося узким молекулярно-массовым распределением и низкой хладотекучестью. Еще один результат изобретения -

получение резиновых смесей, характеризующихся равномерным распределением наполнителя, обладающих улучшенной технологичностью (низкие значения вязкости по Муни) и сопротивлением раздиру.

Согласно настоящему изобретению для получения модифицированного полидиена применяют, по меньшей мере, два модифицирующих агента: для модификации каталитического комплекса применяют низкомолекулярные малеинизированные полибутадиены (далее - МПБ) и для постполимеризационной обработки полимеризата - олигомерные силикаты.

Применяемые по изобретению МПБ представляют собой аддукт малеинового ангидрида и полибутадиена, содержащий от 4 до 24 мас. % ангидридных групп в пересчете на полную массу малеинизированного полибутадиена, и имеют молекулярную массу от 1200 до 15000 г/моль. Полибутадиены с молекулярной массой более 15000 г/моль не являются низкомолекулярными, МПБ с молекулярной массой менее 1200 г/моль на настоящий момент неизвестны. Содержание ангидридных групп указано исходя из существующих на сегодняшний день МПБ, однако, теоретически допустимо содержание ангидридных групп более 24 мас.%.
15

В некоторых вариантах осуществления МПБ может характеризоваться содержанием от 4 до 20 мас. % ангидридных групп и молекулярной массой от 1200 до 8000 г/моль.
20

В предпочтительном варианте применяют МПБ, содержащие от 5 до 13 мас.% ангидридных групп и имеющие молекулярную массу от 2500 до 5500 г/моль.

Для получения модифицированного каталитического комплекса проводят взаимодействие МПБ с приготовленным каталитическим комплексом, включающим соединение лантаноида, алюминийорганическое соединение, галогенсодержащий компонент и сопряженный диен. Данное взаимодействие можно проводить двумя способами: непосредственным введением МПБ в приготовленный каталитический комплекс или введением МПБ в шихту (раствор мономера) перед подачей активного каталитического комплекса. Как неожиданно было установлено, при подаче каталитического комплекса в шихту с ранее введенным в нее МПБ, каталитический комплекс взаимодействует с МПБ с
25
30

образованием модифицированного каталитического комплекса. При этом предположительно, в модифицированном каталитическом комплексе образуется циклический ассоциат с несколькими активными центрами, на которых далее возможен рост полимерной цепи. По мнению авторов настоящего изобретения, благодаря этому получают разветвленный полимер.

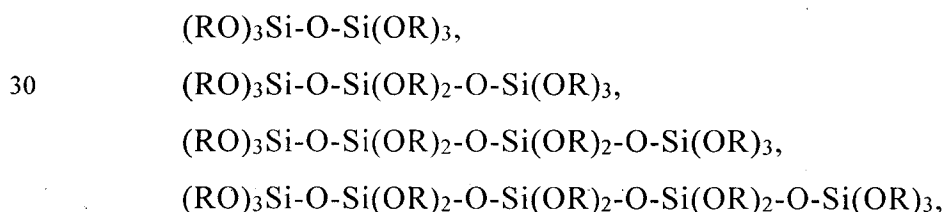
Для получения модифицированного каталитического комплекса МПБ применяют в количестве по меньшей мере 0,01 моль на 1 моль лантаноида. Предпочтительно МБП применяют в мольном отношении (0,01-5):1 в пересчете на лантаноид. Точные дозировки вводимого полибутадиена зависят от различных факторов, в том числе от активности каталитического комплекса и от требуемого уровня свойств конечного продукта. Было установлено, что данное отношение позволяет получать полидиен с оптимальными, низкими значениями хладотекучести и узким молекулярно-массовым распределением. Наиболее предпочтительно применять мольное соотношение от 0,1 до 1,00 МПБ к 1 моль лантаноида.

При увеличении дозировки МПБ свыше 5 моль на 1 моль лантаноида процесс полимеризации замедляется. Уменьшение дозировки МПБ ниже не приводит к улучшению свойств полимера, а, следовательно, нецелесообразно.

Для проведения постполимеризационной обработки применяют олигомерные силикаты общей формулы:

$X_3-Si-(O-SiX_2)_n-X$, где X – алкокси группа формулы OR, причем R – насыщенный или ненасыщенный алифатический углеводородный остаток с 1-30 атомами углерода, циклоалифатический углеводородный остаток с 5-30 атомами углерода или ароматический углеводородный остаток с 6-30 атомами углерода, и n – число более 0, предпочтительно более 1, особенно предпочтительно более 2.

Наиболее предпочтительными для применения соединениями согласно настоящему способу являются соединения формул:



$(RO)_3Si-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_3$ или
 $(RO)_3Si-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_2-O-Si(OR)_2-O-$
 $Si(OR)_3$,

5 в которых остаток R обозначает метил, этил, винил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, пентил, изопентил, гексил, изогексил, октил, изооктил.

Примерами коммерчески доступных олигомерных силикатов могут
являться этилполисиликат (эфир кремния) формулы $(OEt)_3-Si-(O-Si(OEt)_2)_n-$
 OEt , в которой n означает число от 2 до 3, с содержанием SiO_2 от 40 до 42%,
10 олигомерные винилсиланы, олигомерный силоксан, содержащий виниловые
и метокси группы с содержанием SiO_2 54%, олигомерный силоксан,
содержащий виниловые и этокси группы с содержанием SiO_2 45%,
олигомерный силоксан, содержащий винил, пропил и этокси группы.

Количество применяемых по изобретению олигомерных силикатов в
15 расчете на 1 кг полимера может составлять от 0,01 до 50 г. Предпочтительно
использовать 0,5 г – 10 г на 1 кг полимера. Указанные дозировки позволяют
получать полидиен с оптимальными значениями пластичности и хладотекучести,
резиновые смеси на основе данных полимеров характеризуются однородностью
распределения наполнителя в каучуковой матрице и высокими прочностными
20 показателями.

В случае увеличения предложенной дозировки отмечается скачок вязкости
по Муни, расширение полидисперсности, что для потенциального потребителя
полимера в одних случаях допустимо, а в других неприемлемо и зависит от
области и способов применения полученного полимера. При снижении дозировок
25 олигомерных силикатов изменения всего комплекса свойств каучука
незначительны.

Механизм модификации олигомерными силикатами таков, что они
взаимодействуют с «живыми» концами полимера, а на стадии проведения
дегазации группы олигомерных силикатов взаимодействуют друг с другом, в
30 результате конденсации образуются высокомолекулярные структуры.

Для получения каталитического комплекса согласно изобретению в
качестве соединений лантаноидов могут применяться соединения, которые

включают, по меньшей мере, один атом лантаноида, выбранного из группы, состоящей из лантана, неодима, церия, празеодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Предпочтительно использовать соединения неодима.

5 Соединения, содержащие лантаноиды, включают, но не ограничиваются такими соединениями как: карбоксилаты, органофосфаты, органофосфонаты, органофосфинаты, карбаматы, дитиокарбаматы, ксантогенаты, β -дикетонаты, галогениды, оксигалогениды, алкоголяты.

Карбоксилаты неодима включают формиат неодима, ацетат неодима,
10 акрилат неодима, метакрилат неодима, валерат неодима, глюконат неодима, цитрат неодима, фумарат неодима, лактат неодима, малеат неодима, оксалат неодима, 2-этилгексаноат неодима, неоеканоат неодима (торговое название версатат неодима), нафтенат неодима, стеарат неодима, олеат неодима, бензоат неодима и пиколинат неодима.

15 Органофосфаты неодима включают дибутилфосфат неодима, дифенилфосфат неодима, дигексилфосфат неодима, дигептилфосфат неодима, диоктилфосфат неодима, бис-(1-метилгептил)фосфат неодима, бис-(2-этилгексил)фосфат неодима, дидецилфосфат неодима, додецилфосфат неодима, диоктадецилфосфат неодима, бис-(n -ненилфенил)фосфат неодима, бутил(2-
20 этилгексил)фосфат неодима, (1-метилфенил)(2-этилгексил)фосфат неодима и (2-этилгексил)(n -нонилфенил)фосфат неодима.

Органофосфонаты неодима включают бутилфосфонат неодима, пентилфосфонат неодима, гексилфосфонат неодима, гептилфосфонат неодима, октилфосфонат неодима, (1-метилгептил)фосфонат неодима, (2-
25 этилгексил)фосфонат неодима, децилфосфонат неодима, додецилфосфонат неодима, октадецилфосфонат неодима, олеилфосфонат неодима, фенилфосфонат неодима, (n -нонилфенил)фосфонат неодима, бутил(бутилфосфонат) неодима, пентил(пентилфосфонат) неодима, гексил(гексилфосфонат) неодима, гептил(гептилфосфонат) неодима, октил(октилфосфонат) неодима, (1-
30 метилгептил)((1-метилгептил)фосфонат) неодима, (2-этилгексил)((2-этилгексил)фосфонат) неодима, децил(децилфосфонат) неодима, додецил(додецилфосфонат) неодима, октадецил(октадецилфосфонат) неодима,

олеил(олеилфосфонат) неодима, фенил(фенилфосфонат) неодима, (н-нонилфенил)((н-нонилфенил)фосфонат) неодима, бутил((2-этилгексил)фосфонат) неодима, (2-этилгексил)(бутилфосфонат) неодима, (1-метилгептил)((2-этилгексил)фосфонат) неодима, (2-этилгексил)((1-метилгептил)фосфонат) неодима, (2-этилгексил)((н-нонилфенил)фосфонат) неодима и (п-нонилфенил)((2-этилгексил)фосфонат) неодима.

Органофосфинаты неодима включают бутилфосфинат неодима, пентилфосфинат неодима, гексилфосфинат неодима, гептилфосфинат неодима, октилфосфинат неодима, (1-метилгептил)фосфинат неодима, (2-этилгексил)фосфинат неодима, децилфосфинат неодима, додецилфосфинат неодима, октадецилфосфинат неодима, олеилфосфинат неодима, фенилфосфинат неодима, (н-нонилфенил)фосфинат неодима, дибутилфосфинат неодима, дипентилфосфинат неодима, дигексилфосфинат неодима, дигептилфосфинат неодима, диоктилфосфинат неодима, бис-(1-метилгептил)фосфинат неодима, бис-(2-этилгексил)фосфинат неодима, трис-[бис-(2-этилгексил)фосфат]неодима, дидецилфосфинат неодима, дидодецилфосфинат неодима, диоктадецилфосфинат неодима; диолеилфосфинат неодима, дифенилфосфинат неодима, бис-(н-нонилфенил)фосфинат неодима, бутил(2-этилгексил)фосфинат неодима, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфинат неодима и (2-этилгексил)(н-нонилфенил)фосфинат неодима.

Наиболее предпочтительно применение карбоксилатов неокислот. Структурно неокислоты содержат фрагмент триалкилкарбоновой кислоты (разветвленной α, α' -карбоновой кислоты). Производные более растворимых в углеводородных растворителях неокислот быстрее и полнее алкилируются, что приводит к получению более активных каталитических соединений.

Предпочтительно использование карбоксилатов, фосфатов неодима, наиболее предпочтительно - трис-[бис-(2-этилгексил)фосфат]а неодима, неодаканоата неодима, трис- [(2-этил) гексаноат]а неодима, версатата гадолия или версатата празеодима.

В качестве алюминийорганического соединения в способе по изобретению можно применять триалкилалюминий, трифенилалюминий или диалкилалюминийгидриды, алкилалюминийдигидриды и их смеси, в частности,

триметилалюминий, триэтилалюминий, три-н-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-н-бутилалюминий, триизобутилалюминий, три-трет-бутилалюминий, трифенилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий, диэтилалюминийгидрид, ди-н-пропилалюминийгидрид, ди-н-бутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид, дигексилалюминийгидрид, диизогексилалюминийгидрид, диоктилалюминийгидрид, диизооктилалюминийгидрид, фенилэтилалюминийгидрид, фенил-н-пропилалюминийгидрид, фенилизопропилалюминийгидрид, фенил-н-бутилалюминийгидрид, фенилизобутилалюминийгидрид, бензилэтилалюминийгидрид, бензил-н-бутилалюминийгидрид, бензилизобутилалюминийгидрид, бензилизо-пропилалюминийгидрид и т.д. и их смеси.

Предпочтительно использование алкилов алюминия или алкилалюминийгидридов или их смесей.

Наиболее предпочтительно использование триэтилалюминия, триизобутилалюминия, диизобутилалюминийгидрида или их смесей.

В качестве сопряженных диенов по способу согласно изобретению можно применять 1,3-бутадиен, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен (пиперилен), 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 2-метил-3-этил-1,3-пентадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 2-метил-1,3-гексадиен, 1,3-гептадиен, 3-метил-1,3-гептадиен, 1,3-октадиен, 3-бутил-1,3-октадиен, 3,4-диметил-1,3-гексадиен, 4,5-диэтил-1,3-октадиен, фенил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2,3-ди-н-пропил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен.

Наиболее предпочтительно в качестве сопряженных диенов использовать 1,3-бутадиен, изопрен, пиперилен.

В качестве галогенсодержащего компонента можно применять диметилалюминийхлорид, диэтилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид, диметилалюминийбромид, диэтилалюминийбромид, диизобутилалюминийбромид, диметилалюминийфторид, диэтилалюминийфторид, диизобутилалюминийфторид, диметилалюминиййодид, диэтилалюминиййодид, диизобутилалюминиййодид, метилалюминийдихлорид,

этилалюминийдихлорид, метилалюминийдибромид, этилалюминийдибромид, метилалюминийдифторид, этилалюминийдифторид, метилалюминийсесквихлорид, этилалюминийсесквихлорид, изобутилалюминийсесквихлорид, а также триметилоловохлорид, 5 триметилоловобромид, триэтиловохлорид, триэтиловобромид, ди-трет-бутилоловодихлорид, ди-трет-бутилоловодибромид, дибутилоловодихлорид, дибутилоловодибромид, трибутилоловохлорид и трибутиловобромид и т.п.

Предпочтительно в качестве галогенсодержащего соединения применять этилалюминийсесквихлорид, этилалюминийдихлорид или 10 диэтилалюминийхлорид.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящего изобретения для проведения полимеризации применяют каталитический комплекс, включающий (А) соединение лантаноида, (Б) алюминийорганическое соединение, (В) сопряженный диен и (Г) галогенсодержащий компонент, взятые в 15 мольном соотношении друг другу (А):(Б):(В):(Г) равном 1:(8-30):(5-30):(1,5-3,0).

Предпочтительное мольное соотношение компонентов каталитического комплекса (А):(Б):(В):(Г) = 1:(8-20):(5-20):(1,8-2,8).

Наиболее предпочтительное мольное соотношение компонентов каталитического комплекса (А):(Б):(В):(Г) = 1:(10-15):(10-15):(2,1-2,5).

20 Растворитель для полимеризации представляет собой инертный органический растворитель (инертные растворители, не отличающиеся ясно выраженным сродством к протону и не способны отдавать свои протоны, не изменяют кислые, основные или амфотерные свойства растворенных в них химических соединений), в качестве которого могут быть использованы 25 индивидуально или в смесях друг с другом алифатические углеводороды, в частности такие как: бутан, пентан, гексан, гептан; алициклические углеводороды, а именно циклопентан, циклогексан; моноолефины, такие как 1-бутен, 2-бутен, или их смеси; ароматические углеводороды, в частности, такие, как бензол, толуол, ксилол.

30 По предлагаемому способу наиболее предпочтительно в качестве растворителя использовать углеводородный растворитель, представляющий собой смесь циклогексан: гексан или циклогексан: нефрас (промышленная гексан-

гептановая фракция парафиновых углеводородов деароматизированных бензинов каталитического риформинга с температурными пределами выкипания 65-75°C) в соотношении (30-55) ÷ (70-45).

Процесс получения полидиена осуществляют периодическим или непрерывным способом в среде углеводородного растворителя, путем подачи в реактор/автоклав углеводородной шихты, состоящей из мономера и растворителя, и предварительно смешанного с растворителем каталитического комплекса, включающего соединение лантаноида, алюминийорганическое соединение, сопряженный диен и галогенсодержащее органическое соединение. Концентрация мономера в растворителе, как правило, составляет 7-15% по массе, предпочтительно 9-13%. Концентрация ниже 7% приводит к снижению энергоэффективности процесса, концентрация выше 15 % - к увеличению вязкости полимеризата и, как следствие, увеличению энергозатрат при выделении и сушке каучука.

Каталитический комплекс может быть приготовлен введением в раствор сопряженного диена (наиболее предпочтительно 1,3-бутадиена) в органическом (предпочтительно алифатическом) растворителе алюминийорганического соединения (наиболее предпочтительно триизобутилалюминия, триэтилалюминия, диизобутилалюминийгидрида или их смеси), соединения лантаноида (наиболее предпочтительно карбоксилата, в частности, неодеканоата или трис-[бис-(2-этилгексил)фосфата неодима), выдержкой полученной смеси в течение от 2 до 20 часов при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ с последующим добавлением галогенсодержащего соединения (наиболее предпочтительно этилалюминийсесквихлорида, этилалюминийдихлорида, диэтилалюминийхлорида или их смесей), с выдержкой полученной смеси в течение от 2 до 20 часов при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ с последующим добавлением разветвляющего агента МПБ при мольном соотношении компонентов каталитического комплекса: (А) лантаноид, (Б) алюминийорганическое соединение, (В) сопряженный диен, (Г) галогенсодержащий компонент, (Д) разветвляющий агент в соотношении (А):(Б):(В):(Г):(Д) равном 1:(8-30):(5-30):(1,5-3,0) (0,01-5,0).

Взаимодействие МПБ с каталитическим комплексом осуществляют при

перемешивании в течение 3-150 минут. В более продолжительном времени перемешивания нет необходимости, поскольку указанного времени достаточно для образования активного комплекса. Перемешивание проводят при температуре от 20 до 60°C. Контроль давления не требуется. Процесс полимеризации
5 проводится при температуре 40-80°C.

Время полимеризации может составлять от 1,5 до 2 часов. Конверсия мономера достигает 95-99 %.

По достижении конверсии мономера 95 – 99 % отбирается контрольная проба, в оставшийся полимеризат подается модификатор - по меньшей мере, один
10 олигомерный силикат. Полученную смесь тщательно перемешивают в течение от 5 минут до 5 часов при температуре 60-90°C. При температуре ниже 60°C вязкость полимера будет возрастать, что является нежелательным, т.к. неизбежны трудности при его выделении и переработке. В то же время концевые группы полимерной цепи склонны терять свою активность при температуре выше 90°C,
15 как следствие, может быть весьма затруднительно добиться высокой степени модификации полимера.

Олигомерные силикаты взаимодействует с полимером по активным концам его цепи.

Время модификации предпочтительно может составлять от 5 минут до 5
20 часов, наиболее предпочтительно - от 20 минут до 1 часа.

По окончании модификации полимеризат стабилизируют раствором антиоксиданта, взятым в количестве от 0,2 до 0,4 мас.% на полимер, и дегазировать водой. При контактировании полимера с водой в процессе дегазации происходит взаимодействие макромолекул присоединенных к полимеру
25 олигомерных силикатов друг с другом, а также взаимодействие макромолекул присоединенных силикатов со свободными макромолекулами.

Полученный по изобретению каучук имеет показатель вязкости по Муни от 37 до 45 усл. ед. Муни до модификации и от 40 до 66 усл. ед. Муни после модификации, коэффициент полидисперсности полученных полидиенов
30 соответствует диапазону от 2,16 до 2,6, хладотекучесть в интервале от 5 до 40 мм/ч, пластичность на уровне 0,4-0,6 эластическое восстановление в диапазоне от 1,1 до 1,8 мм.

Резиновые смеси, на основе полученных полидиенов, готовятся по стандартным рецептурам, представленным в таблице 3, и отличаются низкими значениями по Муни резиновых смесей и улучшенным сопротивлением раздиру.

Осуществление Изобретения

5 Далее описаны примеры осуществления настоящего изобретения. Специалистам в данной области будет ясно, что оно не ограничивается только представленными примерами и того же эффекта можно добиться и в иных вариантах, не выходящих за рамки сущности заявленного изобретения.

10 Далее описаны методы испытаний, использованные для оценки свойств полимеров, полученных заявленным способом.

1. Процент конверсии определяется методом осаждения полимера из полимеризата этиловым спиртом и высушивания выделенного полимера.

2. Молекулярно-массовые характеристики каучуков определяли методом гель-проникающей хроматографии по собственной методике с
15 использованием гель-хроматографа «Breeze» фирмы «Waters» с рефрактометрическим детектором. Образцы каучука растворяли в свежеперегнанном тетрагидрофуране, массовая концентрация полимера в растворе 2 мг/мл, универсальная калибровка по полистирольным стандартам. Расчет проводили с использованием константы Марка-Куна-Хаувинка для
20 полидиена ($K = 0,000457$, $\alpha = 0,693$). Условия определения:

- банк из 4-х колонок с высоким разрешением (длиной 300 мм, диаметром 7,8 мм), заполненных стирогелем, HR3, HR4, HR5, HR6, позволяющий анализировать полимеры с молекулярной массой от 500 до $1 \cdot 10^7$ а.е.м;

25 - растворитель – тетрагидрофуран, скорость потока – $1 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- температура термостата колонок и рефрактометра – 300°C .

3. Определение пласто-эластических показателей каучуков (пластичность, хладотекучесть) проводили по ГОСТ 19920.17 и ГОСТ 19920.18 на сжимающем пластометре с термостатом модель GT7060SA.

4. Показатель вязкости по Муни ML 1+4 (100) измеряли с помощью
30 снабженного ротором прибора фирмы Alpha в течение 4 минут при 100°C (образцы подвергали предварительному нагреванию в течение 1 минуты) по ASTM D 1646.

5. Определение прочностных свойств резин при сопротивлении раздиру

проводили в соответствии с ГОСТ 262-93 на разрывной машине Zwick/Roell/Z005.

5 6. Упругую составляющую комплексного динамического модуля сдвига G' (кПа), позволяющую оценить распределение наполнителя в резиновых смесях и силанизацию наполнителя, определяли на приборе анализаторе перерабатываемости резин RPA-2000 фирмы «Alpha Technologies» при 0,1 Гц и 100°C в диапазоне деформаций от 1 до 450%. Разность модулей накопления при 10 амплитуде деформации 1% и 50% - $\Delta G' = (G'_{1\%} - G'_{43\%})$ - эффект Пейна.

Пример 1 (по прототипу)

Полимеризацию осуществляли под азотом в условиях, исключающих доступ воздуха и влаги. В качестве растворителя использовали сухой и освобожденный от кислорода технический гексан. Полимеризацию 15 осуществляли в автоклаве, рабочий объем которого в зависимости от загрузки, составлял от 2 до 20 литров.

Конверсию определяли гравиметрически, для чего образцы полимерного раствора взвешивали непосредственно после отбора (они содержали растворитель и мономер), а также после сушки, которую 20 осуществляли при 65°C в вакуумном сушильном шкафу.

Вязкость по Муни ML 1+4 (100) измеряли с помощью снабженного массивным ротором прибора фирмы Alpha в течение 4 минут при 100°C (образцы подвергали предварительному одноминутному нагреванию).

К раствору 1,3-бутадиена (BD) в техническом гексане концентрацией 25 13 мас.%, загруженному в сухой и заполненный азотом стальной реактор объемом 20 литров, при перемешивании добавляют раствор диизобутилалюминийгидрида в гексане $[Al(C_4H_9)_2H]$ далее ДИБАГ], раствор этилалюминийсесквихлорида в гексане $[Al_2(C_2H_5)_3Cl_3]$ далее ЭАСХ] в эквимольном количестве к версатату неодима и раствор версатата неодима 30 в гексане $[NdV_3]$. Реакционную смесь нагревают до 73°C. По завершении полимеризации (через 60 минут с момента ее начала) отбирают образец полимера. Затем при перемешивании из бюретки добавляют раствор

модифицирующего реагента - этилполисиликат - полимеризованный тетраэтилортосиликат с содержанием SiO_2 -40-42% (А) в 100 мл гексана. Количество этилполисиликата составляет 13 г на 1 кг полимера. Характеристики полимерных образцов до и после сочленения приведены в таблице 1. По истечении одного часа реакцию прекращают путем добавления 20 мл воды и продукты реакции стабилизируют путем добавления 2,6 г растворенного в 100 мл гексана стабилизатора Irganox 1520L.

Полимер осаждают 10 литрами содержащего воду этанола и сушат при 60°C в вакуумном сушильном шкафу.

Пример 2

В алифатическом растворителе, представляющем собой смесь циклогексан/нефрас в массовом соотношении 70/30, получали каталитический комплекс, включающий неodeканоат неодима $[\text{NdV}_3]$, бутадиен (BD), диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ). Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло $\text{BD:Nd:ДИБАГ:ЭАСХ}=10:1:10:2,3$. Время созревания комплекса - 22 ч при температуре 25°C . Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 2700 в количестве 0,4 моль к неодиму.

В реактор объемом 10 л снабженный перемешивающим устройством и рубашкой для отвода тепла, загружают 6000 мл раствора бутадиена (18,6 %) и 2000 мл растворителя, представляющий собой смесь циклогексан/нефрас в массовом соотношении 70/30, смесь нагревают до 40°C , затем подают каталитическую систему (100 мл). Температура реакции полимеризации составляла 60°C .

По достижении 95% конверсии мономера, отбирали 2 кг полимеризата с целью проведения анализа и сравнения полученных данных с модифицированным полимером. В отобранный полимеризат вводили неокрашивающий антиоксидант фенольного типа, дегазировали и высушивали на вальцах. Затем определяли его физико-механические показатели и молекулярно-массовые характеристики.

В оставшуюся часть полимеризата подавали модификатор - этилполисиликат с содержанием SiO_2 40- 42% (А), дозировка модификатора

составляла 13 г на 1 кг полимера. Процесс модификации проводили при постоянном перемешивании в течение 60 мин при температуре 60°C. Затем вводили не окрашивающий антиоксидант фенольного типа. Массовая доля антиоксиданта составляла 0,2%. Полимер дегазировали и сушили на вальцах, определяли физико-механические показатели и молекулярно-массовые характеристики (таблица №1).

Пример 3

Аналогичен примеру 2, с тем отличием, что использовали МПБ с молекулярной массой 3100 в количестве 0,3 моль к неодиму и олигомерный силоксан, содержащий виниловые и метокси группы с содержанием SiO₂ -54% (В), дозировка модификатора составляла 10 г на 1 кг полимера.

Пример 4

Аналогичен примеру 2, с тем отличием, что вместо неodeканоата неодима применяли трис-[бис-(2-этилгексил)фосфата]неодима, дозировка МПБ составляла 0,4 моль к неодиму, олигомерный силикат - этилполисиликат (А), дозировка модификатора составляла 5 г на 1 кг полимера.

Пример 5

Аналогичен примеру 4, с тем отличием, что в составе каталитического комплекса, в качестве хлорирующего агента использовали диэтилалюминийсесквий хлорид (ДЭАХ) Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло VD:Nd:ДИБАГ:ДЭАХ=10:1:10:2,5. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 5500 в количестве 0,1 моль к неодиму, дозировка олигомерного силиката - этилполисиликат (А), составляла 0,1 г на 1 кг полимера.

Пример 6

Аналогичен примеру 3, с тем отличием, в составе каталитического комплекса использовали триизобутилалюминий (ТИБА) и ДИБАГ. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло VD:Nd:ТИБА:ДИБАГ:ЭАСХ=10:1:8: 3,0:2,1. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ, дозировка которого 0,1 моль к неодиму,

дозировка олигомерного силиката - этилполисиликат (А) 30 г/кг полимера.

Пример 7

Аналогичен примеру 3, с тем отличием, что использовали МПБ в количестве 0,1 моль к неодиму, а дозировка олигомерного силиката (В) составляла 50 г на 1 кг полимера.

Пример 8

Аналогичен примеру 5, с тем отличием, в составе каталитического комплекса использовали триэтилалюминий (ТЭА) и ДИБАГ. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло $BD:Nd:TЭА:ДИБАГ:ДЭАХ=10:1:8:5,0:2,3$. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ, дозировка олигомерного силиката (А) составляла 0,01 г на 1 кг полимера.

Пример 9

Аналогичен примеру 4, с тем отличием, в составе каталитического комплекса использовали GdV_3 – версатат гадолия. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло $BD:Gd: ДИБАГ:ЭАСХ=15:1:13,0:2,4$. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ, в дозировке 0,01 моль на гадолий, в качестве дозировка олигомерного силиката использовали олигомерный силоксан, содержащий виниловые и этокси-группы с содержанием SiO_2 45% (С) в дозировке 50 г на 1 кг полимера.

Пример 10

Аналогичен примеру 9, с тем отличием, что в составе каталитического комплекса использовали ДЭАХ. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло $BD:Gd: ДИБАГ:ДЭАХ=10:1:11,5:2,5$. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ, в дозировке 0,05 моль на лантаноксид, в качестве дозировка олигомерного силиката (С) в дозировке 30 г на 1 кг полимера.

Пример 11

Аналогичен примеру 10, с тем отличием, что в составе каталитического

комплекса использовали ТЭА и ДИБАГ. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло BD:Gd:ТЭА:ДИБАГ:ДЭАХ=5:1:7,7:7,0::2,7. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 3100, в дозировке 2,5 моль на лантаноид, олигомерный силикат (С) в дозировке 15 г на 1 кг полимера.

Пример 12

Аналогичен примеру 11, с тем отличием, что в составе каталитического комплекса использовали – трис- [(2-этил) гексаноат] неодима (NdEh₃). Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло BD:N d:ТЭА:ДИБАГ:ДЭАХ=10:1:10:4,0:2,5. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 3100, в дозировке 5,0 моль на лантаноид, олигомерный силикат (D) - олигомерский силосан, содержащий винил-, пропил- и этоксигруппы в дозировке 10 г на 1 кг полимера.

Пример 13

Аналогичен примеру 12, с тем отличием, что в составе каталитического комплекса использовали ТИБА и ЭАСХ. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло BD:Nd: ТИБА:ДИБАГ:ЭАСХ=8:1:9:5,4:2,5. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 5500, в дозировке 2,0 моль на лантаноид, олигомерный силикат (D) в дозировке 17 г на 1 кг полимера.

Пример 14

Аналогичен примеру 13, с тем отличием, что в составе каталитического комплекса использовали ДИБАГ. Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло BD:Nd: ДИБАГ:ЭАСХ=12:1:11:3,5:3,0. Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C. Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 5500, в дозировке 4,0 моль на лантаноид, олигомерный силикат (D) в

дозировке 13 г на 1 кг полимера.

Пример 15

Аналогичен примеру 14, с тем отличием, что в составе каталитического комплекса использовали версатат празеодима (PrV_3). Соотношение компонентов в каталитическом комплексе составляло $\text{VD: Pr: ДИБАГ:ЭАСХ}=15:1:15:4,5:2,7$.
5
Время созревания комплекса – 22 ч при температуре 25°C . Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 3100, в дозировке 4,5 моль на лантаноид, олигомерный силикат (А) в дозировке 13 г на 1 кг полимера.

Пример 16

Аналогичен примеру 15, с тем отличием, что в составе каталитического комплекса использовали версатат празеодима (PrV_3). Перед подачей на полимеризацию, непосредственно в каталитический комплекс подавали МПБ с молекулярной массой 2700, в дозировке 5,0 моль на лантаноид, олигомерный
15
силикат (В) в дозировке 50 г на 1 кг полимера.

Таблица 1

Режим приготовления и пласто-эластические свойства полидиенов

	Номер примера п/п							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Каталитическая система	NdV3	NdV3	NdV3	NdP3	NdP3	NdV3	NdV3	NdV3
Маленинизированный полибутадиен	-	Mn-2700	Mn-3100	Mn-2700	Mn-5500	Mn-3100	Mn-3100	Mn-5500
Дозировка МПБ/ланганоид, моль	-	0,1	0,3	0,4	1,0	0,1	0,1	0,1
Олигомерный силикат	A	A	B	A	A	B	B	A
Дозировка олигомерного силиката, г/кг полимера	13	13	10	5	0,5	30	50	0,01
Свойства полимера до и после модификации								
Вязкость по Муни ML 1+4 (100°C), усл.ед. Муни								
До	32	44,9	41,8	34,3	33,7	30,7	38	41,7
После	39	54,2	46,1	41,8	46,3	50,9	66	42,0
Площадь под кривой релаксации A, усл.ед. Муни * сек.								
До	-	188	146	91	99	89	87	134
После	-	246	252	231	238	249	295	198
Пластичность								
До	-	0,55	0,49	0,54	0,53	0,66	0,59	0,57
После	-	0,45	0,47	0,52	0,53	0,48	0,40	0,57
Хладотекучесть, мм/час								
До	-	40,0	38	44	40	45	52	45
После	-	38,5	38	40	37	25	17	42
M _w /M _n								
До	2,9	2,31	2,40	2,15	2,33	2,42	2,38	2,47
После	4,4	2,59	2,45	2,16	2,38	2,50	2,60	2,47

Таблица 2

Режим приготовления и пласто-эластические свойства полидиенов

	Номер примера л/п															
	9	10	11	12	13	14	15	16								
Каталитическая система	GdV ₃	GdV ₃	GdV ₃	NdEh ₃	NdEh ₃	NdEh ₃	PrV ₃	PrV ₃								
Маленизированный полибутадиен	Mn-2700	Mn-2700	Mn-3100	Mn-3100	Mn-5500	Mn-5500	Mn-3100	Mn-2700								
Дозировка МПБ/лантанолд, моль	0,01	0,05	2,5	5,0	2,0	4,0	4,5	5,0								
Олигомерный силикат	C	C	C	D	D	D	A	B								
Дозировка олигомерного силиката, г/ кг полимера	50	30	15	10	17	13	23	45								
Свойства полимера до и после модификации																
Вязкость по Муни МЛ 1+4 (100°C), усл.ед. Муни																
До	28,3	29,4	35,1	29,7	37,0	37,6	33,2	34,7								
После	47,4	47,1	42,3	40,1	43,3	44,1	48,9	49,8								
Площадь под кривой релаксации А, усл.ед. Муни * сек.																
До	86	88	95	89	98	104	96	112								
После	298	285	269	256	264	255	298	375								
Пластичность																
До	0,66	0,61	0,58	0,61	0,63	0,59	0,54	0,50								
После	0,56	0,50	0,46	0,48	0,47	0,44	0,43	0,42								
Хладотекучесть, мм/час																
До	65,0	65	47	54	45	54	48	65								
После	15,7	18	28	34	23	31	11	5								
M _w /M _n																
До	2,28	2,21	2,38	2,45	2,33	2,42	2,48	2,47								
После	2,49	2,44	2,50	2,64	2,55	2,60	2,67	2,67								

Список сокращений, приведенных в таблице 1:NdP₃ - трис-[бис-(2-этилгексил)фосфата]неодимаNdV₃ - неоеканоат неодима

МПБ - малеинизированный полибутадиен

5 GdV₃ – версатат гадолияNdEh₃ – трис- [(2-этил) гексаноат] неодимаPrV₃ – версатат празеодима

ДЭАЙ – диэтилалюминиййодид

ДЭАХ – диэтилалюминийхлорид

10 ЭАСХ – этилалюминийсесквихлорид

А - Этилполисиликат, полимеризованный тетраэтилортосиликат с содержанием SiO₂ -40-42%

В - Олигомерный силоксан, содержащий виниловые и метокси группы с содержанием SiO₂ -54%

15 С - Олигомерный силоксан, содержащий виниловые и этокси группы с содержанием SiO₂ -45%

Д - Олигомерский силоксан, содержащий винил, пропил и этокси группы.

Полимеры, полученные в примерах 3 и 4 данного изобретения, были протестированы в резиновых смесях, приготовленных по рецептуре, представленной в таблице 2. Результаты тестирования в сравнении с прототипом изложены в таблице 3.

20

Таблица 2

Рецептура резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Массовые части
Бутадиеновый каучук	100
Технический углерод N330 (IRB 8)	60,00
Белила цинковые	3,00
Кислота стеариновая техническая	2,00
Масло нафтенное	15,00
Сера газовая	1,50
Сульфенамид Т	0,90

Итого	182,40
-------	--------

Таблица 3

Свойства резин

	Номер примера п/п					
	1	3	4	11	13	15
Вязкость по Муни ML1+4 (100°C) резиновой смеси, усл.ед. Муни	71,0	65,4	67,3	63,2	60,5	59,9
Площадь под кривой релаксации A, ед. Муни * сек.	-	355	370	385	395	387
Эффект Пейна $\Delta G' = G'_{1,4\%} - G'_{50\%}$, кПа	-	128	120	125	121	117
Сопротивление раздиру [Н/мм]	72	75	77	76	77	77

Как видно из таблицы 1, полимеры, полученные по данному изобретению, характеризуются узким молекулярно-массовым распределением, низким значением хладотекучести. На основании данных, представленных в таблице 3, очевидно, что резины на основе полидиенов по изобретению обладают повышенным сопротивлением раздиру и обладают улучшенной технологичностью (низкие значения вязкости по Муни).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения модифицированного полидиена путем полимеризации сопряженного диена в органическом растворителе, включающий следующие стадии: 1) приготовление каталитического комплекса, включающего соединение лантаноида, алюминийорганическое соединение, галогенсодержащий компонент и сопряженный диен; 2) взаимодействие каталитического комплекса, полученного на стадии 1) и низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена с получением модифицированного каталитического комплекса, при этом низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен используют в количестве по меньшей мере 0,01 моль на 1 моль лантаноида; 3) проведение полимеризации сопряженного диена с применением модифицированного каталитического комплекса, полученного на стадии 2), в органическом растворителе; 4) постполимеризационная модификация полученного полидиена, по меньшей мере, одним олигомерным силикатом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен на стадии 2) используют в мольном отношении (0,01-5):1 в пересчете на лантаноид, предпочтительно (0,1-1,00):1 в пересчете на лантаноид.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что соединение лантаноида выбирают из соединений, включающих, по меньшей мере, один атом лантаноида, выбранного из группы, состоящей из лантана, неодима, церия, празеодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, особенно предпочтительно соединение лантаноида выбирают из соединений неодима.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, отличающийся тем, что соединение лантаноида выбирают из карбоксилатов, органофосфатов, органофосфонатов, органофосфинатов, карбаматов, дитиокарбаматов, ксантогенатов, β -дикетонатов, галогенидов, оксигалогенидов или алкоголятов.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, отличающийся тем, что соединение лантаноида выбирают из группы, состоящей из трис-[бис-(2-этилгексил)фосфат]а неодима, неodeканоата неодима, трис- [(2-этил) гексаноат]а неодима, версатата гадолиния и версатата празеодима.

6. Способ по любому из п.п.1-5, отличающийся тем, что время модификации составляет от 5 минут до 5 часов, предпочтительно от 20 минут до 1 часа.

7. Способ по любому из п.п.1-6, отличающийся тем, что модификацию проводят при температуре от 60 до 90°C.

8. Способ по любому из п.п. 1-7, отличающийся тем, что алюминийорганическое соединение выбирают из группы, состоящей из триалкилалюминия, трифенилалюминия, диалкилалюминийгидридов, алкилалюминийдигидридов и их смесей, предпочтительно алюминийорганическое соединение выбирают из группы, состоящей из триметилалюминия, триэтилалюминия, три-н-пропилалюминия, триизопропилалюминия, три-н-бутилалюминия, триизобутилалюминия, три-трет-бутилалюминия, трифенилалюминия, тригексилалюминия, трициклогексилалюминия, триоктилалюминия, диэтилалюминийгидрида, ди-н-пропилалюминийгидрида, ди-н-бутилалюминийгидрида, диизобутилалюминийгидрида, дигексилалюминийгидрида, диизогексилалюминийгидрида, диоктилалюминийгидрида, диизооктилалюминийгидрида, фенилэтилалюминийгидрида, фенил-н-пропилалюминийгидрида, фенилизопропилалюминийгидрида, фенил-н-бутилалюминийгидрида, фенилизобутилалюминийгидрида, бензилэтилалюминийгидрида, бензил-н-бутилалюминийгидрида, бензилизобутилалюминийгидрида, бензилизопропилалюминийгидрида и их смесей, более предпочтительно алюминийорганическое соединение выбирают из группы, состоящей из алкилов алюминия или алкилалюминийгидридов или их смесей, особо предпочтительно алюминийорганическое соединение выбирают из группы, состоящей из триэтилалюминия, триизобутилалюминия, диизобутилалюминийгидрида или их смесей, наиболее предпочтительно в качестве алюминийорганического соединения используют диизобутилалюминийгидрид.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, отличающийся тем, что сопряженный диен выбирают из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена (пиперилена), 2-метил-3-этил-1,3-бутадиена, 3-

метил-1,3-пентадиена, 2-метил-3-этил-1,3-пентадиена, 3-метил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 2-метил-1,3-гексадиена, 1,3-гептадиена, 3-метил-1,3-гептадиена, 1,3-октадиена, 3-бутил-1,3-октадиена, 3,4-диметил-1,3-гексадиена, 4,5-диэтил-1,3-октадиена, фенил-1,3-бутадиена, 2,3-диэтил-1,3-бутадиена, 2,3-ди-н-пропил-1,3-бутадиена и 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиена, предпочтительно сопряженный диен выбирают из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, изопрена и пиперилена, наиболее предпочтительно в качестве сопряженного диена используют 1,3-бутадиен.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, отличающийся тем, что галогенсодержащий компонент выбирают из группы, состоящей из диметилалюминийхлорида, диэтилалюминийхлорида, диизобутилалюминийхлорида, диметилалюминийбромиды, диизобутилалюминийбромиды, диэтилалюминийбромиды, диэтилалюминийфторида, диизобутилалюминийфторида, диметилалюминийиодида, диэтилалюминийиодида, диизобутилалюминийиодида, метилалюминийдихлорида, этилалюминийдихлорида, метилалюминийдибромиды, этилалюминийдибромиды, метилалюминийдифторида, этилалюминийдифторида, метилалюминийсесквихлорида, этилалюминийсесквихлорида, изобутилалюминийсесквихлорида, триметилоловохлорида, триметилоловобромиды, триэтиловохлорида, триэтилоловобромиды, ди-трет-бутилоловодихлорида, ди-трет-бутилоловодибромиды, дибутилоловодихлорида, дибутилоловодибромиды, трибутилоловохлорида и трибутилоловобромиды, предпочтительно галогенсодержащий компонент каталитической системы выбирают из группы, состоящей из этилалюминийсесквихлорида, этилалюминийдихлорида, диэтилалюминийиодида и диэтилалюминийхлорида, наиболее предпочтительно галогенсодержащий компонент каталитической системы выбирают из группы, состоящей из этилалюминийсесквихлорида, диэтилалюминийиодида и диэтилалюминийхлорида.

11. Способ по любому из п.п. 1-10, отличающийся тем, что органический растворитель выбирают из группы, состоящей из алифатических углеводородов,

алициклических углеводородов, моноолефинов, ароматических углеводородов или их смесей.

12. Способ по любому из п.п. 1-11, отличающийся тем, что органический растворитель выбирают из группы, состоящей из бутана, пентана, гексана, гептана, циклопентана, циклогексана, 1-бутена, 2-бутена, бензола, толуола, ксилола или их смесей.

13. Способ по любому из п.п. 1-11, отличающийся тем, что органический растворитель выбирают из группы, состоящей из смеси циклогексан: гексан и смеси циклогексан: нефрас, в которых соотношение компонентов составляет (30-55) ÷ (70-45) соответственно.

14. Способ по любому из п.п. 1-13, отличающийся тем, что в каталитическом комплексе мольное соотношение соединения лантаноида : алюминийорганическое соединение : сопряженный диен : галогенсодержащий компонент составляет 1:(8-30):(5-30):(1,5-3,0), предпочтительно 1:(8-20):(5-20):(1,8-2,8), наиболее предпочтительно 1:(10-15):(10-15):(2,1-2,5).

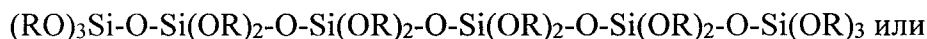
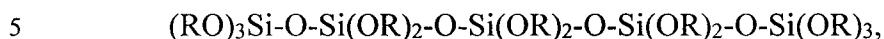
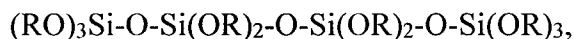
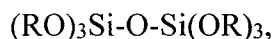
15. Способ по любому из п.п. 1-14, отличающийся тем, что низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен представляет собой аддукт малеинового ангидрида и полибутадиена, содержащий от 4 до 24 мас. %, предпочтительно от 5 до 20 мас.%, особо предпочтительно от 5 до 15 мас.% наиболее предпочтительно от 5 до 13 мас.% групп малеинового ангидрида в пересчете на полную массу малеинизированного полибутадиена, и имеет молекулярную массу от 1200 до 15000 г/моль, предпочтительно от 2000 до 10000 г/моль, особо предпочтительно от 2000 до 7000 г/моль, наиболее предпочтительно от 2500 до 5500 г/моль.

16. Способ по любому из п.п. 1-15, отличающийся тем, что олигомерный силикат выбирают из соединений общей формулы:

$X_3-Si-(O-SiX_2)_n-X$, где X - алкокси группа формулы OR, причем R - насыщенный или ненасыщенный алифатический углеводородный остаток с 1-30 атомами углерода, циклоалифатический углеводородный остаток с 5-30 атомами углерода или ароматический углеводородный остаток с 6-30 атомами углерода, и n - число более 0, предпочтительно более 1, особенно предпочтительно более 2.

17. Способ по любому из п.п. 1-16, отличающийся тем, что олигомерный

силикат выбирают из соединений, имеющих следующие общие формулы:



в которых остаток R обозначает метил, этил, винил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, пентил, изопентил, гексил, изогексил, октил, изооктил.

- 10 18. Способ по любому из п.п. 1-17, отличающийся тем, что олигомерный силикат выбирают из группы состоящей из этилполисиликата формулы $(OEt)_3Si-(O-Si(OEt)_2)_n-OEt$, в которой n означает число от 2 до 3, с содержанием SiO_2 от 40 до 42%; олигомерных винилсиланов; олигомерного силоксана, содержащего виниловые и метокси группы с содержанием SiO_2 54%; олигомерного силоксана, содержащего виниловые и этокси группы с содержанием SiO_2 45%; и
- 15 олигомерного силоксана, содержащего винил, пропил и этокси группы.

19. Способ по любому из п.п.1-18, отличающийся тем, что олигомерные силикаты на стадии 4) добавляют в количестве от 0,01 до 50 г на 1 кг полимера, предпочтительно в количестве от 0,5 до 10 г на 1 кг полимера.

- 20 20. Способ по любому из п.п.1-19, отличающийся тем, что взаимодействие каталитического комплекса, полученного на стадии 1) и малеинизированного низкомолекулярного полибутадиена осуществляют введением малеинизированного низкомолекулярного полибутадиена непосредственно в приготовленный каталитический комплекс.

- 25 21. Способ по любому из п.п.1-20, отличающийся тем, что взаимодействие каталитического комплекса, полученного на стадии 1) и малеинизированного низкомолекулярного полибутадиена осуществляют введением малеинизированного низкомолекулярного полибутадиена в шихту (раствор мономера) непосредственно перед подачей каталитического комплекса.

- 30 22. Способ по любому из п.п. 1-21, отличающийся тем, что приготовление каталитического комплекса на стадии 1) осуществляют путем введения алюминийорганического соединения и соединения лантаноида в раствор

сопряженного диена в органическом растворителе, выдержки полученной смеси в течение от 2 до 20 часов при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ с последующим добавлением в выдержанную таким образом смесь галогенсодержащего соединения, с последующей выдержкой полученной смеси в течение от 2 до 20 часов при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$.

23. Способ по любому из п.п. 1-22, отличающийся тем, что взаимодействие низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена с каталитическим комплексом на стадии 2) осуществляют при температуре от 20 до 60°C при перемешивании в течение 3-150 минут.

24. Способ по любому из п.п. 1-23, отличающийся тем, что полимеризацию на стадии 3) осуществляют при температуре $40-80^\circ\text{C}$.

25. Способ по любому из п.п. 1-24, отличающийся тем, что концентрация мономера в растворителе составляет 7-15% по массе, предпочтительно 9-13% по массе.

26. Модифицированный полидиен, полученный способом по любому из п.п.1-25.

27. Модифицированный полидиен по п.26, характеризующийся вязкостью по Муни от 37 до 45 усл. ед. Муни до модификации и от 40 до 66 усл. ед. Муни после модификации, коэффициентом полидисперсности в диапазоне от 2,16 до 2,6, хладотекучестью в интервале от 5 до 40 мм/ч, пластичностью на уровне 0,4-0,6, эластическим восстановлением в диапазоне от 1,1 до 1,8 мм.

28. Модифицированный полидиен по п.26 или 27, представляющий собой полибутадиен.

29. Резиновые смеси, на основе полидиенов по любому из п.п.26-28.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2020/000042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See supplemental sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 36/04, 36/06, 136/06, 4/52, 4/42, 4/44, 5/5415, C08C 19/25, 19/44, C08L 9/00, 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PatSearch (RUPTO Internal), USPTO, PAJ, Espacenet, Information Retrieval System of FIPS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RU 2675540 C1 (PUBLICHNOE AKTSIONERNOE OBSCHESTVO "SIBUR Kholding") 19.12.2018, p. 10, lines 10-16, p. 10, line 46 - p. 12, line 47, p. 13, line 44 - p. 14, line 11, example 2, table 1-3	26-29
A		1-3
A	RU 2392284 C2 (DZHEI ES ER KORPOREISHN, BRIDZHSTOUN KORPOREISHN) 20.06.2010, the claims, the abstract	1-3, 26-29

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 October 2020 (06.10.2020)

Date of mailing of the international search report

22 October 2020 (22.10.2020)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2020/000042

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.: 4-25
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

C08F 36/04 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)
C08F 4/44 (2006.01)
C08F 4/42 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки
PCT/RU 2020/000042

<p>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (см. дополнительный лист)</p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>														
<p>В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p>C08F 36/04, 36/06, 136/06, 4/52, 4/42, 4/44, 5/54-15, C08C 19/25, 19/44, C08L 9/00, 15/00</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p>PatSearch (RUPTO Internal), USPTO, PAJ, Espacenet, Information Retrieval System of FIPS</p>														
<p>С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Категория*</th> <th>Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th>Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>RU 2675540 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СИБУР Холдинг") 19.12.2018, с. 10, строки 10-16, с. 10, строка 46 - с. 12, строка 47, с. 13, строка 44 - с. 14, строка 11, пример 2, табл. 1-3</td> <td>26-29</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2392284 C2 (ДЖЕЙ ЭС ЭР КОРПОРЕЙШН, БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН) 20.06.2010, формула, реферат</td> <td>1-3, 26-29</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	X	RU 2675540 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СИБУР Холдинг") 19.12.2018, с. 10, строки 10-16, с. 10, строка 46 - с. 12, строка 47, с. 13, строка 44 - с. 14, строка 11, пример 2, табл. 1-3	26-29	A		1-3	A	RU 2392284 C2 (ДЖЕЙ ЭС ЭР КОРПОРЕЙШН, БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН) 20.06.2010, формула, реферат	1-3, 26-29
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №												
X	RU 2675540 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СИБУР Холдинг") 19.12.2018, с. 10, строки 10-16, с. 10, строка 46 - с. 12, строка 47, с. 13, строка 44 - с. 14, строка 11, пример 2, табл. 1-3	26-29												
A		1-3												
A	RU 2392284 C2 (ДЖЕЙ ЭС ЭР КОРПОРЕЙШН, БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН) 20.06.2010, формула, реферат	1-3, 26-29												
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>														
<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>“E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> <p>“T” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“Y” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p>														
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p>06 октября 2020 (06.10.2020)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p>22 октября 2020 (22.10.2020)</p>												
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37</p>		<p>Уполномоченное лицо: Е. Ключкова Телефон № 8(495)531-64-81</p>												

Графа II Замечания для случая, когда некоторые пункты формулы не подлежат поиску
(Продолжение пункта 2 первого листа)

Настоящий отчет о международном поиске не был подготовлен в отношении некоторых пунктов формулы в соответствии со статьей 17(2)(a) по следующим причинам:

1. пункты №:
т.к. они относятся к объектам, по которым данный Международный поисковый орган не обязан проводить поиск, а именно:
2. пункты №:
т.к. они относятся к частям международной заявки, настолько не соответствующим установленным требованиям, что по ним нельзя провести полноценный международный поиск, а именно:
3. пункты №: 4-25
т.к. они являются зависимыми пунктами и не составлены в соответствии со вторым и третьим предложениями Правила 6.4(a).

Графа III Замечания для случая несоблюдения единства изобретения
(Продолжение пункта 3 первого листа)

Настоящий Международный поисковый орган обнаружил несколько групп изобретений в данной международной заявке, а именно:

1. Т.к. все необходимые дополнительные пошлины были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобретения, по которым можно провести поиск.
2. Т.к. все пункты формулы, по которым можно провести поиск, могут быть рассмотрены без затрат, оправдывающих дополнительную пошлину, Международный поисковый орган не требовал оплаты дополнительной пошлины.
3. Т.к. только некоторые из требуемых дополнительных пошлин были уплачены заявителем своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формулы, за которые была произведена оплата, а именно пункты №:
4. Необходимые дополнительные пошлины своевременно не были уплачены заявителем. Следовательно, настоящий отчет о международном поиске ограничивается группой изобретений, упомянутой первой в формуле изобретения; а именно пунктами №:

- Замечания по возражению**
- Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя и, если применимо, уплатой пошлины за возражение.
 - Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя, но соответствующие пошлины за возражение не были уплачены в течение срока, указанного в предложении.
 - Уплата дополнительных пошлин за поиск не сопровождалась возражением заявителя.

C08F 36/04 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01)
C08F 4/44 (2006.01)
C08F 4/42 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)