



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 494 116** (13) **C1**

(51) МПК  
*C08F 136/06* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012121148/05, 22.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.05.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.05.2012

(45) Опубликовано: 27.09.2013 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2402574 C1, 27.10.2010. RU 2442653 C2, 20.02.2012. RU 94007109 A1, 10.11.1995. RU 2440371, 20.01.2012. EP 1637549 A1, 22.03.2006. EP 1899389 A1, 19.03.2008. EP 1650227 A2, 26.04.2006. US 4647635 A, 03.03.1987.

Адрес для переписки:

423574, Республика Татарстан, г.  
Нижнекамск, ОАО "Нижнекамскнефтехим",  
начальнику патентного отдела Ф.Ф. Сафиной

(72) Автор(ы):

Сахабутдинов Анас Гаптынурович (RU),  
Глуховской Владимир Стефанович (RU),  
Литвин Юрий Александрович (RU),  
Ситникова Валентина Васильевна (RU),  
Борейко Наталья Павловна (RU),  
Ахметов Ильдар Гумерович (RU),  
Калашникова Ольга Александровна (RU),  
Бурганов Ренат Табризович (RU),  
Амирханов Ахтям Талипович (RU),  
Мухаметзянов Рамзиль Габдулхакович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество  
"Нижнекамскнефтехим" (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтехимической промышленности, в частности к получению бутадиеновых каучуков растворной полимеризацией, и может быть использовано в производстве пластических масс, резинотехнических изделий и шин. Способ заключается в непрерывной полимеризации бутадиена в среде углеводородного растворителя в присутствии иницирующей системы, в качестве которой используют литийорганическое соединение и модифицирующую добавку, представляющую

собой смесь алкоколятов кальция, натрия и калия в молярном соотношении, равном 1:0,2-10:0,02-5, при молярном соотношении литий: модифицирующая добавка, равном 1:0,01-1,0, соответственно, при расходе литийорганического соединения 4-10 моль на тонну бутадиена. Изобретение позволяет получать полибутадиен со смешанной микроструктурой, вязкостью по Муни 40-60 ед., вязкостью (5,43% по массе раствора каучука в толуоле) 150-200 мПа·с, низким содержанием гель-фракции и пониженной хладотекучестью, 2 табл., 9 пр.

RU 2 494 116 C1

RU 2 494 116 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012121148/05, 22.05.2012**(24) Effective date for property rights:  
**22.05.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **22.05.2012**(45) Date of publication: **27.09.2013 Bull. 27**

Mail address:

**423574, Respublika Tatarstan, g. Nizhnekamsk,  
OAO "Nizhnekamskneftekhim", nachal'niku  
patentnogo otdela F.F. Safinoy**

(72) Inventor(s):

**Sakhabutdinov Anas Gaptynurovich (RU),  
Glukhovskoj Vladimir Stefanovich (RU),  
Litvin Jurij Aleksandrovich (RU),  
Sitnikova Valentina Vasil'evna (RU),  
Borejko Natal'ja Pavlovna (RU),  
Akhmetov Il'dar Gumerovich (RU),  
Kalashnikova Ol'ga Aleksandrovna (RU),  
Burganov Renat Tabrizovich (RU),  
Amirkhanov Akhtjam Talipovich (RU),  
Mukhametzjanov Ramzil' Gabdulkhakovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionerное obshchestvo  
"Nizhnekamskneftekhim" (RU)**

**(54) METHOD OF PRODUCING BUTADIENE RUBBER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to petrochemical industry, particularly production of butadiene rubber by solution polymerisation and can be used in production of plastic, industrial rubber articles and tyres. The method involves continuous polymerisation of butadiene in the medium of a hydrocarbon solvent in the presence of an initiating system which is an organolithium compound and a modifying additive which is a mixture of calcium,

sodium and potassium alcoholates in molar ratio of 1: 0.2-10:0.02-5, with molar ratio of lithium to the modifying additive of 1:0.01-1.0, respectively, with consumption of the organolithium compound of 4-10 moles per ton of butadiene.

EFFECT: invention enables to obtain polybutadiene with a mixed microstructure, Mooney viscosity of 40-60 units, viscosity (5,43 wt % rubber solution in toluene) of 150-200 mPa\*s, low content of the gel fraction and low cold flow.

2 tbl, 9 ex

Изобретение относится к области получения бутадиеновых каучуков растворной полимеризацией, которые могут быть использованы в производстве пластических масс, резинотехнических изделий и шин.

Известен способ получения полимеров сопряженных диенов с содержанием не менее 60% винильных звеньев полимеризацией бутадиена-1,3 или изопрена в инертном углеводородном растворителе, например, гексане, гептане, бензоле. В присутствии анионного инициатора, состоящего из магнийорганического соединения общей формулы  $MgR_2$ , где R-углеводородный радикал, содержащий от 1 до 10 атомов углерода и меркаптида натрия, общей формулы  $R'(SNa)_n$ , где R' - углеводородный радикал, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, n составляет от 1 до 3, например, н-бутилмеркапид натрия при мольном отношении Mg:Na от 0,1:1 до 10:1. В присутствии амина, например, тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА). С последующей дезактивацией катализатора, выделением и сушкой полимера известными методами (патент США №4174431, МПК В01J 31/12; С08F 36/04; 36/00; 004/50; 004/54; 004/08, опубл. 13.11.79). Полимеризация по этому способу осуществляется последовательным добавлением к раствору мономера в углеводородном растворителе амина, диалкилмагния и меркаптида натрия, выдерживанием полимеризационной смеси при температуре 30-80°C в течение 1-18 часов.

Недостатками указанного способа являются получение полимера с неприятным запахом, образование геля и «обрастание» полимеризатора гелеобразным полимером.

Известен способ получения полимеров сопряженных диенов с содержанием 1, 2- или 3, 4- звеньев не менее 60% методом анионной полимеризации бутадиена или изопрена с использованием биметаллических инициаторов общей формулы  $NaMgR_3$ , где R - алкильный радикал с содержанием атомов углерода от 2 до 14, циклоалкил или арил в присутствии олигомерного оксоланилалкана: например, димерного 2,2-бис(2-оксаланил) пропана при мольном отношении последнего к биметаллическому инициатору от 0,5:1,0 до 10:1,0, дезактивацией катализатора выделением и сушкой полимера известными методами. Молекулярная масса полимера в зависимости от условий полимеризации находится в пределах от 1000 до 500000 (Патент США 4647635, МКИ С08F 36/04; 36/00; 4/00; 4/44; 004/08 опубл. 04.03.87).

Недостатком указанного способа является «обрастание» полимеризатора гелеобразным полимером, что требует частой чистки полимеризатора. При этом наблюдается большие потери полимера в виде нерастворимого геля.

Известен способ получения полидиенов полимеризацией бутадиена-1,3 или изопрена в среде инертного углеводородного растворителя в присутствии анионного инициатора - магнийорганического соединения и натрийсодержащего органического соединения общей формулы  $RONa$ , где R -  $C_1-C_{10}$  алкил или  $R'O(CH_2)_n$ , где R' -  $C_1-C_4$  - алкил, а n=2-4, а магнийорганическое соединение представляет  $C_1-C_4$  диалкилмагний или продукт взаимодействия магния с бутадиеном-1, 3 или изопреном, или пентадиеном-1, 3. Процесс полимеризации проводят с предварительным формированием в полимеризационной зоне комплекса натрийсодержащего органического соединения с изопреном или бутадиеном с последующим введением магнийорганического соединения (патент РФ №2061704, МПК С08F 136/04 приоритет 30.09.92. опубл. 10.06.96 г., Бюл. №16).

Недостатком указанного способа получения полидиена является то, что с использованием указанной иницирующей системы невозможно получить полибутадиен с низким содержанием винильных звеньев.

Известен способ получения низкомолекулярного полибутадиена полимеризацией

бутадиена-1,3 в углеводородном растворителе в присутствии каталитической системы, состоящей из органического соединения магния и алкоксида щелочного металла, где в качестве органического соединения магния используют бутил-2-этилгексилмагний в количестве 15-20 моль на тонну мономера, а в качестве алкоксида щелочного металла используют тетрагидрофурфурилат натрия или калия при молярном соотношении магний: щелочной металл, равном от 1:0,25 до 1:2,0. Полимеризацию проводят в толуоле при температуре 20-80°C при непрерывной подаче бутадиена в толуол, куда загружена каталитическая система (патент РФ №2082720, МПК C08F 136/06, приоритет 14.04.95. опубл. 27.06.97, Бюл. №18).

Недостатком указанного способа получения низкомолекулярного полибутадиена является низкая скорость полимеризации и большой расход магнийорганического соединения, а также невозможность получения винильных звеньев ниже 30%.

Наиболее близким к настоящему изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения полимеров бутадиена в условиях непрерывной полимеризации бутадиена с низким (10-20%) и контролируемым содержанием винильных звеньев, узким ММР и низким содержанием гель-фракции. В качестве иницирующей системы используют литийорганическое соединение и модифицирующую добавку, представляющую собой смесь алкоколятов магния, натрия и калия в молярном соотношении, равном 1: 0,1-2: 0,2-1,5, при молярном соотношении литий: модифицирующая добавка, равном 1: 0,01-1,0, а в качестве антигелевой добавки используют  $\alpha$ -олефины или замещенные бензолы или их смеси в массовом соотношении углеводородный растворитель: антигелевая добавка, равном 98-50:2-50 (патент РФ №2402574, МПК C08F 136/06, опубл. 27.10.2010, Бюл. №30).

Недостатками указанного способа являются высокая пластичность и хладотекучесть образующегося полибутадиена. Это затрудняет его водную дегазацию, приводит к повышенным расходам пара и антиагломератора. А на стадиях выделения и сушки происходит интенсивное налипание каучука на поверхности оборудования. Кроме того, низкая растворимость модифицирующей добавки в алифатических углеводородных растворителях и присутствие мелкодисперсных частиц магния - шлама сопровождается выпадением модификатора в осадок, забивкой трубопроводов, расходомеров и, как следствие, неравномерной подачей модифицирующей добавки в реакционную среду.

Задачей предлагаемого способа является получение полибутадиена в условиях непрерывной полимеризации бутадиена со смешанной микроструктурой, вязкостью по Муни 40-60 ед., вязкостью (5,43% по массе раствора каучука в толуоле) 150-200 мПа·с, низким содержанием гель-фракции и хладотекучестью не более 7 мм/ч.

Поставленная задача решается тем, что способом получения бутадиеновых каучуков непрерывной полимеризацией мономера в среде углеводородного растворителя в присутствии иницирующей системы, состоящей из литийорганического соединения и модифицирующей добавки, представляющей собой смесь алкоколятов кальция, натрия и калия в молярном соотношении равном 1:0,2÷10: 0,02÷5 при молярном соотношении литий: модифицирующая добавка равном 1: 0,01÷1,0, соответственно, при расходе литийорганического соединения 4-10 моль на тонну бутадиена.

Использование смеси алкоколятов кальция, натрия и калия в модифицирующей добавке литийорганического соединения при непрерывной полимеризации бутадиена позволяет получать полимер со стабильными, заранее заданными характеристиками.

Алкоголяты натрия эффективно инициируют полимеризацию и повышают скорость процесса. Соединения калия участвуют в реакциях передачи растущей полимерной цепи, что необходимо для подавления процессов образования гель-фракции.

Алкоголяты кальция увеличивают растворимость модифицирующей добавки и повышают вероятность протекания реакций передачи цепи на полимер с участием ионов калия, что увеличивает разветвленность полимера и снижает его хладотекучесть.

Получение смеси алкоголятов кальция, натрия и калия можно осуществлять двумя способами:

1) В углеводородный растворитель загружают кальций, натрий и калий, спирт или смесь спиртов. Далее реакционную массу нагревают до температуры плавления щелочных металлов. При этом происходит взаимодействие гидроксильных групп спирта со щелочными металлами. Затем протекает реакция замещения натрия кальцием с выделением щелочного металла. Калий в условиях реакции не замещается на кальций. В зависимости от времени реакции получают смешанные алкоголяты с заданным содержанием алкоголятов кальция, натрия и калия. Также возможна последовательная загрузка щелочных и щелочноземельного металлов.

2) В углеводородный растворитель загружают, гидроксид калия и спирт или смесь спиртов. Смесь термостатируют при температуре более 100°C, при этом протекает реакция образования алкоголята щелочного металла и воды. Вода в виде азеотропа удаляется из зоны реакции, а растворитель возвращается в зону реакции. После завершения реакции, о чем свидетельствует выделившаяся вода, к раствору добавляют натрий и кальций и реакционную массу продолжают термостатировать. При этом натрий взаимодействует с остатками гидроксильных групп спирта, а щелочноземельный металл замещает натрий в алкоголяте с выделением щелочного металла. В зависимости от условий синтеза получают смешанные алкоголяты с заданным содержанием щелочных и щелочноземельного алкоголятов.

В качестве спиртов предпочтительно использование N,N,N',N'-тетра(β-оксипропил)этилендиамина («Лапрамол-294» по ТУ 2226-010-10488057-84) и тетрагидрофурфурилового спирта.

Концентрацию модифицирующей добавки, представляющей собой смесь алкоголятов кальция, натрия и калия, определяют в пересчете на общую щелочность.

Предполагаемое изобретение иллюстрируются следующими примерами:

#### Пример 1

В аппарат объемом 1000 л, снабженный мешалкой, рубашкой для подвода и отвода тепла, штуцерами для загрузки реагирующих компонентов и выгрузки готового продукта, загружают в токе осушенного азота натрий 17,20 кг, калий 14,60 кг, толуол 600 л и 3 кг кальция в виде гранул размером 1-3 мм и содержимое аппарата нагревают до 105°C. Затем включают мешалку и в суспензию натрий-калий-кальций дозируют смесь, содержащую 69,00 кг «Лапрамол-294» и 8,00 кг тетрагидрофурфурилового спирта, в течение 2 часов. После завершения реакции между натрием, калием и гидроксильными группами спиртов, о чем свидетельствует прекращение выделения водорода, содержимое аппарата выдерживают при температуре 110-120°C в течение 12 часов. При этом протекает реакция замещения натрия на кальций. Затем содержимое аппарата охлаждают и отбирают пробу на анализ.

Условия приготовления смешанных алкоголятов и результаты их анализа приведены в таблице 1.

#### Пример 2

В аппарат №1 объемом 500 л, снабженный мешалкой, рубашкой для подвода тепла, штуцерами для загрузки реагентов и выгрузки готового продукта, в токе азота загружают 0,65 кг гидроксида калия, 230 л толуола, 70,00 кг «Лапрамол-294» и 32,00 кг тетрагидрофурурилового спирта. Аппарат связан с теплообменником, в котором конденсируют пары азеотропа толуол-вода. Содержимое аппарата нагревают до температуры 120°C. При этом гидроксид калия реагирует с гидроксильной группой смеси спиртов с образованием алкоголята калия и воды. Вода в виде азеотропа с толуолом через теплообменник собирается в емкость, где отделяется от толуола. Тoluол возвращается в зону реакции, а вода собирается и определяется ее количество. Через 4 часа после завершения реакции, о чем свидетельствует расчетное количество выделившейся воды, раствор анализируют. В аппарат №2 объемом 1000 л, снабженный мешалкой, рубашкой для подвода и отвода тепла, штуцерами для загрузки реагирующих компонентов и выгрузки готового продукта, загружают в токе азота 1,60 кг натрия, 14,00 кг кальция, 400 л толуола и содержимое аппарата нагревают до 100°C, включают мешалку и в течение 2 ч дозируют 200 л толуольного раствора смеси алкоголята калия и спиртов из аппарата №1. После завершения дозировки указанной смеси реакцию перемешивают еще в течение 10 часов при температуре 115-120°C. Затем содержимое аппарата охлаждают и отбирают пробу на анализ.

Условия приготовления смешанных алкоголятов и результаты их анализа приведены в таблице 1.

#### Пример 3

В аппарат объемом 1000 л, снабженный мешалкой, рубашкой для подвода и отвода тепла, штуцерами для загрузки реагирующих компонентов и выгрузки готового продукта, загружают в токе осушенного азота натрий 20,07 кг, калий 9,75 кг, толуол 650 л и 5,00 кг кальция в виде гранул размером 1-3 мм и содержимое аппарата нагревают до 105°C. Затем включают мешалку и к суспензии натрий-калий-кальций дозируют смесь, содержащую 50,00 кг «Лапрамол-294» и 17,40 кг тетрагидрофурурилового спирта, в течение 2 часов. После завершения реакции между натрием, калием и гидроксильными группами спиртов, о чем свидетельствует прекращение выделения водорода, содержимое аппарата выдерживают при температуре 110-120°C в течение 12 часов. При этом протекает реакция замещения натрия на кальций. Затем содержимое аппарата охлаждают и отбирают пробу на анализ.

Условия приготовления смешанных алкоголятов и результаты их анализа приведены в таблице 1.

#### Пример 4

В аппарат №1 объемом 500 л, снабженный мешалкой, рубашкой для подвода тепла, штуцерами для загрузки реагентов и выгрузки готового продукта, в токе азота загружают 7,20 кг гидроксида калия, 230 л толуола, 175,00 кг «Лапрамол-294» и 61,00 кг тетрагидрофурурилового спирта. Аппарат связан с теплообменником, в котором конденсируют пары азеотропа толуол-вода. Содержимое аппарата нагревают до температуры 120°C. При этом гидроксид калия реагирует с гидроксильной группой смеси спиртов с образованием алкоголята калия и воды. Вода в виде азеотропа с толуолом через теплообменник собирается в емкость, где отделяется от толуола. Тoluол возвращается в зону реакции, а вода собирается и определяется ее количество. Через 4 часа после завершения реакции, о чем свидетельствует расчетное количество выделившейся воды, раствор анализируют. В аппарат №2 с объемом 1000 л,

снабженный мешалкой, рубашкой для подвода и отвода тепла, штуцерами для загрузки реагирующих компонентов и выгрузки готового продукта, загружают в токе азота 17,20 кг натрия, 10,00 кг кальция 400 л толуола и содержимое аппарата нагревают до 100°C, включают мешалку и в течение 2 часов дозируют 200 л толуольного раствора смеси алкоголята калия и спиртов из аппарата №1. После завершения дозировки указанной смеси реакционную массу перемешивают еще в течение 10 часов при температуре 115-120°C. Затем содержимое аппарата охлаждают и отбирают пробу на анализ.

Условия приготовления смешанных алкоголятов и результаты их анализа приведены в таблице 1.

#### Пример 5

Синтез полибутадиена проводят в батарее из двух реакторов, объемом 20 м<sup>3</sup> каждый, снабженный мешалкой, системой подачи растворителя, мономеров, катализатора и рубашкой с теплоносителем. В первый по ходу реактор непрерывно подают бутадиеновую шихту в углеводородном растворителе-нефрасе с содержанием толуола 5%, из расчета 18 т/час растворителя и 2,0 т/час бутадиена и дозируют одновременно 230 л/час (161 кг/час) раствора н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>Li в нефрасе с концентрацией 0,087 моль/л и 29 л/час (38,5 кг/час) раствора модификатора в толуоле, полученного по примеру 1 и разбавленного до концентрации 0,007 моль/л. Формирование каталитического комплекса происходит в режиме «in situ». Соотношение н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>Li: модификатор равно 1:0,01. Расход активного металла 10 моль на тонну мономера. Конверсия бутадиена во втором реакторе 100%. После завершения полимеризации раствор полимера стабилизируют и направляют на дегазацию, выделение и сушку.

Полученный полибутадиен испытывают по стандартным методикам.

Свойства полимера представлены в таблице 2.

#### Пример 6

Синтез полибутадиена проводят, как в примере 5, но дозируют 115 л/час (80,5 кг/час) раствора н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>Li в нефрасе с концентрацией 0,087 моль/л и 142,8 л/час (107,1 кг/час) раствора модификатора в толуоле, полученного по примеру 2 и разбавленного до концентрации 0,035 моль/л. Формирование каталитического комплекса происходит в режиме «in situ». Соотношение н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>Li: модификатор равно 1:0,5. Расход активного металла 5 моль на тонну мономера. Конверсия бутадиена во втором реакторе 100%. После завершения полимеризации раствор полимера стабилизируют и направляют на дегазацию, выделение и сушку.

Полученный полибутадиен испытывают по стандартным методикам.

Свойства полимера представлены в таблице 2.

#### Пример 7

Синтез полибутадиена проводят, как в примере 5, но дозируют 183,8 л/час (128,7 кг/час) раствора н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>Li в нефрасе с концентрацией 0,087 моль/л и 160 л/час (120 кг/час) раствора модификатора в толуоле, полученного по примеру 3 и разбавленного до концентрации 0,01 моль/л. Формирование каталитического комплекса происходит в режиме «in situ». Соотношение н-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>Li: модификатор равно 1:0,1. Расход активного металла 8 моль на тонну мономера. Конверсия бутадиена во втором реакторе 100%. После завершения полимеризации раствор полимера стабилизируют и направляют на дегазацию, выделение и сушку.

Полученный полибутадиен испытывают по стандартным методикам.

Свойства полимера представлены в таблице 2.

## Пример 8

Синтез полибутадиена проводят как в примере 5, но дозируют 91,9 л/час (64,3 кг/час) раствора  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в нефрасе с концентрацией 0,087 моль/л и 228,5 л/час (171,4 кг/час) раствора модификатора в толуоле, полученного по примеру 4 и разбавленного до концентрации 0,035 моль/л. Формирование каталитического комплекса происходит в режиме «in situ». Соотношение  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ : модификатор равно 1:1. Расход активного металла 4 моль на тонну мономера. Конверсия бутадиена во втором реакторе 100%. После завершения полимеризации раствор полимера стабилизируют и направляют на дегазацию, выделение и сушку.

Полученный полибутадиен испытывают по стандартным методикам.

Свойства полимера представлены в таблице 2.

Пример 9 (по прототипу).

Синтез полибутадиена проводят в батарее из двух реакторов, объемом 20 м<sup>3</sup> каждый, снабженный мешалкой, системой подачи растворителя, мономеров катализатора и рубашкой с теплоносителем. В первый по ходу реактор непрерывно подают бутадиеновую шихту в углеводородном растворителе-нефрасе, с содержанием толуола 6%, из расчета 13 т/час растворителя и 1,5 т/час бутадиена и дозируют одновременно 60 л/час (40,2 кг/час) раствора  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в нефрасе с концентрацией 0,1 моль/л и 12 л/час (10,4 кг/час) раствора модификатора в толуоле, представляющего собой смесь алкоголятов магния, натрия и калия в молярном соотношении равном 1:2:1,5 и разбавленного до концентрации 0,005 моль/л. Формирование каталитического комплекса происходит в режиме «in situ». Соотношение  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ : модификатор равно 1:0,2. Расход активного металла 6 моль на тонну мономера. Конверсия бутадиена во втором реакторе 100%. После завершения полимеризации раствор полимера стабилизируют и направляют на дегазацию, выделение и сушку.

Полученный полибутадиен испытывают по стандартным методикам.

Свойства полимера представлены в таблице 2. Из приведенных примеров следует, что предложенный способ позволяет получать полибутадиен в условиях непрерывной полимеризации бутадиена со смешанной микроструктурой, вязкостью по Муни 40-60 ед., вязкостью (5,43% по массе раствора каучука в толуоле) 150-200 мПа·с, низким содержанием гель-фракции и хладотекучестью не более 7 мм/ч.

Таблица 1

Условия синтеза модифицирующей добавки и ее характеристики															
№ примера	№ аппарата	Загрузка в аппараты								Модифицирующая добавка					
		Толуол		Гидроксид, (металл)		«Лапрамол-294»		ТГФС		Реакционная масса из аппарата №1	Концентрация по общей щелочности, моль/л	Концентрация иона металла в растворе, моль/л			Мольное соотношение Ca.Na.K
Количество	Тип	Количество		Количество		Количество		Количество	Ca			Na	K		
		литр		кг	кмоль	кг	кмоль	кг	кмоль	литр					
1	1	600	(Ca) (Na) (K)	3,00 17,20 14,60	0,07 0,75 0,37	69	0,24	8,0	0,31	-	2,23	0,11	1,11	0,55	1:10:5
2	1	230	KOH	0,65	0,01	70	0,24	32,0	0,31	200					
	2	400	(Na) (Ca)	1,60 14,00	0,07 0,35					-	1,53	0,58	0,12	0,01	1:0,2:0,02
3	1	650	(Ca) (Na) (K)	5,00 20,07 9,75	0,12 0,87 0,25	50	0,17	17,4	0,68	-	2,14	0,17	1,22	0,35	1:7:2
4	1	230	KOH	7,20	0,13	175	0,60	61,0	0,60	200					
	2	400	(Na) (Ca)	17,20 10,00	0,75 0,25					-	2,3	0,42	1,25	0,09	1:3:0,2

Таблица 2

Свойства полимеров по заявляемому способу и прототипу					
№ примера	№5	№6	№7	№8	№9 по прототипу
Вязкость по Муни, усл. ед.	52	57	40	60	45
Микроструктура, % мас.					
1,2-	11	30	14	41	12
1,4-цис,	38	32	35	24	37



1,4-транс.	51	38	51	35	51
Вязкость (5,43% по массе раствора каучука в толуоле), мПа·с	200	165	150	177	170
Массовая доля гель-фракции, %	0,02	0,01	0,01	0,01	0,015
Хладотекучесть, мм/ч	7	3	4	5	10

5

### Формула изобретения

Способ получения бутадиеновых каучуков непрерывной полимеризацией мономера в среде углеводородного растворителя в присутствии иницирующей системы, отличающийся тем, что в качестве иницирующей системы используют литийорганическое соединение и модифицирующую добавку, представляющую собой смесь алколюлятов кальция, натрия и калия в молярном соотношении, равном 1,0:0,2-10,0:0,02-5,0 при молярном соотношении литий: модифицирующая добавка, равном 1,0:0,01-1,0 соответственно при расходе литийорганического соединения 4-10 моль на тонну бутадиена.

20

25

30

35

40

45

50