

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392096** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.11.07

(22) Дата подачи заявки
2023.08.16

(51) Int. Cl. *C07C 51/567* (2006.01)
C07C 51/573 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ АНГИДРИДНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ**

(96) 2023000135 (RU) 2023.08.16
(71) Заявитель:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**

(72) Изобретатель:
**Носиков Алексей Александрович,
Шамукаев Вадим Анатольевич,
Липских Максим Владимирович (RU)**

(74) Представитель:
**Веселицкий М.Б., Каксис Р.А.,
Куликов А.В., Соколов Р.А. (RU)**

(57) Изобретение относится к стабильно жидкой композиции ангидридных отвердителей на основе аддуктов диенов в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов и малеинового ангидрида, к способу ее получения и к ее применению для отверждения эпоксидных смол. Такая композиция ангидридных отвердителей содержит следующие компоненты: а) аддукт 2-метилбутадиена-1,3 и малеинового ангидрида (МАН), включающий 4-метилтетрагидрофталевый ангидрид (4-МТГФА), в количестве от 50 до 90 мас.ч., б) аддукт транс-1,3-пентадиена и МАН, включающий 3-метилтетрагидрофталевый ангидрид (3-МТГФА), в количестве от 10 до 40 мас.ч., в) аддукт 1,3-циклопентадиена и МАН, включающий 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновый ангидрид, в количестве от 2,6 до 7 мас.ч. Предлагаемую в изобретении композицию получают способом, который заключается в выполнении следующих стадий: а) диенсодержащую C₅-фракцию углеводородов и МАН смешивают при температуре в пределах от 40 до 120°C с получением реакционной смеси аддуктов диенов с МАН, б) полученную на стадии а) реакционную смесь аддуктов диенов с МАН очищают при нагревании, в) очищенную на стадии б) реакционную смесь аддуктов диенов с МАН подвергают изомеризации в присутствии гетерополикарбоната в качестве катализатора с получением композиции ангидридных отвердителей. Предлагаемая в изобретении композиция, соответственно полученная предлагаемым в изобретении способом, характеризуется стабильно жидким состоянием при температуре не выше -20°C включительно, а также позволяет повысить прочностные свойства эпоксидных смол, полученных путем отверждения с ее применением.

A1

202392096

202392096

A1

КОМПОЗИЦИЯ АНГИДРИДНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Область техники, к которой относится изобретение

5 Настоящее изобретение относится к композиции ангидридных отвердителей, а также к усовершенствованному способу получения композиции ангидридных отвердителей. Такая композиция ангидридных отвердителей может использоваться для полимеризации эпоксидного связующего, синтеза ненасыщенных эфиров и полиэфиров.

10 Уровень техники

Согласно уровню техники основным методом получения ангидридов двухосновных карбоновых кислот является реакция Дильса-Альдера, которая протекает при взаимодействии малеинового ангидрида и реакционноспособного по отношению к нему диена.

15 Основным требованием к отвердителям эпоксидных смол на основе ангидридов является обеспечение стабильно жидкого состояния при температуре транспортировки и эксплуатации отвердителя. Соблюдение этого требования позволяет проводить смешение отвердителя без дополнительной предварительной стадии его нагрева с целью его плавления.

20 В FR 1600836 (Hitachi Chemical Company LTD, опубл. 08.03.1970) раскрыт способ получения метил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида из C₄-C₆-фракции углеводородов продуктов пиролиза путем избирательной реакции Дильса-Альдера между малеиновым ангидридом с изопреном и транс-1,3-пентадиеном. Для предотвращения образования твердых продуктов реакции и дальнейшего разделения содержание циклопентадиена в смеси углеводородов не превышает 0,5 масс.%.
25

Из US 3976590 (Yax Emile, Zander Mechthild, опубл. 24.08.1976) известна смесь ангидридов гомологов тетрагидрофталевого ангидрида с температурой плавления от 40 до 60°C, состоящая из эндометилтетрагидрофталевого ангидрида, 4-метилтетрагидрофталевого ангидрида и 3-метилтетрагидрофталевого ангидрида и полученная при взаимодействии диенсодержащей C₅-фракции углеводородов с малеиновым ангидридом.
30

Из SU 308006 (опубл. 03.05.1972) известно, что изомеризация смеси 3-метилтетрагидрофталевого ангидрида и 4-метилтетрагидрофталевого ангидрида приводит к стабилизации жидкого состояния смеси за счет образования эндо- и экзо-изомеров соответствующих ангидридов.

5 Сущность изобретения

В основу настоящего изобретения была положена задача предложить стабильно жидкие ангидридные отвердители, которые удовлетворяли бы требованиям эффективности их эксплуатации при получении готовых изделий.

10 Технический результат заключается в получении композиции ангидридных отвердителей с температурой застывания не выше -20°C включительно.

Еще один технический результат заключается в повышении прочностных свойств отвержденных эпоксидных смол, полученных в ходе процесса отверждения с использованием предлагаемой в изобретении композиции.

15 Дополнительный технический результат заключается в снижении энергозатрат при транспортировке до потребителя и в процессе эксплуатации композиции ангидридных отвердителей.

Указанная техническая задача решается и указанный технический результат достигается благодаря использованию гетерополикислот в качестве катализаторов структурной изомеризации аддуктов взаимодействия побочных
20 продуктов пиролиза углеводородного сырья с малеиновым ангидридом (далее – МАН) и очистки полученной смеси аддуктов диенов и МАН путем отгонки при нагревании и при пониженном давлении известным из уровня техники способом, где побочные продукты пиролиза углеводородного сырья представляют собой преимущественно смесь диеновых углеводородов с количеством углеродных
25 атомов в структуре молекулы от 4 до 6, преимущественно 5 (диенсодержащая C_5 -фракция углеводородов). Диенсодержащая C_5 -фракция углеводородов по предлагаемому способу преимущественно содержит следующие активные диены: 2-метилбутадиен-1,3, транс-1,3-пентадиен, 1,3-циклопентадиен, 1,3-бутадиен.

30 Авторами настоящего изобретения неожиданно было установлено, что использование гетерополикислот в качестве катализаторов структурной изомеризации значительно снижает температуру застывания композиции ангидридного отвердителя.

Подробное описание изобретения

Ниже приводится описание объектов настоящего изобретения и различных вариантов его осуществления.

5 Первым объектом настоящего изобретения является композиция ангидридных отвердителей для отверждения эпоксидных смол, представляющая собой жидкую смесь со следующими компонентами:

а) аддукт 2-метилбутадиена-1,3 и МАН, включающий 4-метилтетрагидрофталевый ангидрид, в количестве от 50 до 90 масс.частей,

10 б) аддукт транс-1,3-пентадиена и МАН, включающий 3-метилтетрагидрофталевый ангидрид, в количестве от 10 до 40 масс.частей;

в) аддукт 1,3-циклопентадиена и МАН, включающий 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновый ангидрид, в количестве от 2,6 до 7 масс.частей.

15 4-Метилтетрагидрофталевый ангидрид (далее – 4-МТГФА) используют в количестве от 50 до 90 масс.частей, предпочтительно от 55 до 80 масс.частей, наиболее предпочтительно от 60 до 70 масс.частей.

4-МТГФА образуется при взаимодействии 2-метилбутадиена-1,3 в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов и МАН с последующей каталитической изомеризацией преимущественно в форме двух структурных изомеров – 4-метил-Δ⁴-тетрагидрофталевого (4-М-Δ⁴-ТГФА) и 4-метил-Δ³-тетрагидрофталевого (4-М-Δ³-ТГФА) ангидридов. В одном из вариантов осуществления изобретения композиция ангидридных отвердителей содержит 4-М-Δ³-ТГФА в количестве от 50 до 80 масс.%, предпочтительно от 60 до 77 масс.%, наиболее предпочтительно от 70 до 75 масс.%, в каждом случае пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА. Снижение содержания 4-М-Δ³-ТГФА приводит к увеличению температуры застывания, а верхняя граница более 80 масс.% не достижима, поскольку наступает термодинамическое равновесие между изомерными формами.

30 3-Метилтетрагидрофталевый ангидрид (далее – 3-МТГФА) используют в количестве от 10 до 40 масс.частей, предпочтительно от 15 до 37 масс.частей, наиболее предпочтительно от 25 до 35 масс.частей. 3-МТГФА образуется при взаимодействии транс-1,3-пентадиена в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов и МАН с последующей каталитической изомеризацией.

5-Норборнен-эндо-2,3-дикарбоновый ангидрид (или эндиновый ангидрид) является продуктом взаимодействия 1,3-циклопентадиена в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов и МАН. 5-Норборнен-эндо-2,3-дикарбоновый ангидрид используют в количестве от 2,6 до 7 масс.частей, предпочтительно от 2,8 до 6 масс.частей, наиболее предпочтительно от 3 до 5 масс.частей. Избыточное содержание 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида более 7 масс.частей в предлагаемой в изобретении композиции привело бы к повышению температуры застывания отвердителя вследствие выпадения нерастворимого осадка, представляющего собой 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновый ангидрид, а также к дополнительным энергозатратам для достижения однородности композиции ангидридного отвердителя путем расплавления. При содержании 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида в составе композиции ангидридных отвердителей менее 2,6 масс.частей ухудшаются физико-механические свойства, в частности прочностные характеристики отвержденных эпоксидных смол.

Композиция ангидридных отвердителей в одном из вариантов осуществления изобретения необязательно содержит ангидриды, выбранные из фталевого ангидрида, малеинового ангидрида, тримеллитового ангидрида, метилгексагидрофталевого ангидрида, тетрагидрофталевого ангидрида, гексагидрофталевого ангидрида и их смесей.

Композиция ангидридных отвердителей в одном из вариантов осуществления изобретения содержит антиоксиданты, выбранные из группы соединений, включающей алкилгидроксibenзола, предпочтительно 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) и 4-трет-бутилбензол-1,2-диол. Содержание антиоксиданта, как правило, составляет от 0,01 до 1 масс.частей, предпочтительно от 0,05 до 0,5 масс.частей, наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,2 масс.частей.

Композиция ангидридных отвердителей в одном из вариантов осуществления изобретения может содержать циклоалкены, выбранные из группы соединений, включающей дициклопентадиен и трицикло-3-децен, в общем количестве не более 0,02 масс.частей, предпочтительно не более 0,01 масс.частей, наиболее предпочтительно не более 0,005 масс.частей. Содержание циклоалкенов более 0,02 масс.частей в составе композиции ангидридных

отвердителей приводит к ухудшению физико-механических свойств отвержденных эпоксидных смол, в частности прочности при разрыве, как это проиллюстрировано в примерах.

5 Композиция ангидридных отвердителей в одном из вариантов осуществления изобретения может содержать олигомерные ангидриды, выбранные из группы соединений, включающей смесь аддуктов 1,3-циклопентадиена и метилтетрагидрофталевого ангидрида, 1,3-циклопентадиена и 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида, в общем количестве от 1 до 15 масс.частей, предпочтительно от 5 до 12 масс.частей, наиболее
10 предпочтительно от 7 до 10 масс.частей.

Вторым объектом настоящего изобретения является способ получения вышеописанной предлагаемой в изобретении композиции ангидридных отвердителей.

Такой способ получения композиции ангидридных отвердителей
15 заключается в выполнении следующих стадий:

а) диенсодержащую C₅-фракцию углеводородов и МАН смешивают при температуре в пределах от 40 до 120°C с получением реакционной смеси аддуктов диенов с МАН,

б) полученную на стадии а) реакционную смесь аддуктов диенов с МАН
20 очищают при нагревании,

в) очищенную на стадии б) реакционную смесь аддуктов диенов с МАН подвергают изомеризации в присутствии гетерополикислоты в качестве катализатора с получением композиции ангидридных отвердителей.

Диенсодержащая C₅-фракция углеводородов в одном из вариантов
25 осуществления изобретения содержит в своем составе углеводороды с количеством углеродных атомов в структуре молекулы от 4 до 6, преимущественно 5. Диенсодержащая C₅-фракция углеводородов содержит в своем составе 1,3-циклопентадиен, который при взаимодействии с диенофилами образует нежелательные продукты реакции, в частности 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновый ангидрид, а также дициклопентадиен, трицикло-3-децен. Под
30 воздействием повышенной температуры, в частности в процессе отверждения эпоксидного связующего, дициклопентадиен и трицикло-3-децен разрушаются до мономеров, выделяя легкокипящие C₅-углеводороды. При этом в структуре

полимера образуются микропоры, которые приводят к ухудшению физико-механических характеристик отвержденного эпоксидного связующего. С целью снижения содержания 1,3-циклопентадиена, как правило, проводят его димеризацию путем предварительной обработки побочных продуктов пиролиза, предусматривающей нагревание с дальнейшей отгонкой легких углеводородов и получением диенсодержащей C₅-фракции углеводородов с пониженным содержанием 1,3-циклопентадиена.

Количество 2-метилбутадиена-1,3 в диенсодержащей C₅-фракции углеводородов в одном из вариантов осуществления изобретения составляет от 30 до 70 масс.частей, предпочтительно от 40 до 60 масс.частей.

Количество транс-1,3-пентадиена в диенсодержащей C₅-фракции углеводородов в одном из вариантов осуществления изобретения составляет от 10 до 40 масс.частей, предпочтительно от 15 до 30 масс.частей.

Количество 1,3-циклопентадиена в диенсодержащей C₅-фракции углеводородов в одном из вариантов осуществления изобретения составляет от 1 до 15 масс.частей, предпочтительно от 5 до 10 масс.частей.

МАН, как правило, можно загружать в реактор в виде расплава или в твердом фазовом состоянии.

Реактор представляет собой известный из уровня техники емкостной аппарат, снабженный теплообменной рубашкой и перемешивающим устройством.

Смешение МАН и диенсодержащей C₅-фракции углеводородов на стадии а) проводят при температуре от 40 до 120°C, предпочтительно от 50 до 110°C, наиболее предпочтительно от 60 до 100°C. Температуру реакционной смеси обычно поддерживают любым известным из уровня техники способом, в частности путем теплообмена с теплоносителем через стенку реактора или путем испарения части реакционной массы.

В одном из вариантов осуществления изобретения смешение МАН и диенсодержащей C₅-фракции на стадии а) проводят при интенсивном перемешивании, обеспечивающим высокую скорость реакции.

В одном из вариантов осуществления изобретения на стадии а) дополнительно вносят в реактор известный из уровня техники антиоксидант в количестве от 0,01 до 1 масс.частей, предпочтительно от 0,05 до 0,5 масс.частей,

наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,2 масс.частей. Антиоксиданты выбирают из группы соединений, включающей алкилгидроксибензолы, предпочтительно 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) и 4-трет-бутилбензол-1,2-диол.

После добавления всего количества диенсодержащей C₅-фракции углеводородов
5 реакционную массу на стадии а) обычно выдерживают при постоянном перемешивании до прекращения выделения тепла. Продолжительность такого выдерживания, как правило, составляет от 0,25 до 3 ч, предпочтительно от 0,5 до 2 ч.

По завершении реакции полученную реакционную смесь аддуктов диенов с
10 МАН очищают от непрореагировавших реагентов на стадии б) путем нагрева реакционной массы до температуры в пределах от 160 до 220°C, предпочтительно от 180 до 210°C, наиболее предпочтительно от 190 до 200°C, и отгонки циклоалкенов, необязательно при давлении в пределах от 700 мбар до 1200 мбар, предпочтительно от 800 мбар до 1100 мбар, наиболее
15 предпочтительно от 900 мбар до 1000 мбар.

Далее на стадии в) проводят каталитическую изомеризацию очищенной на
стадии б) реакционной смеси аддуктов МАН и диенсодержащей C₅-фракции углеводородов. Изомеризацию проводят с целью снижения температуры застывания и стабилизации жидкого состояния продуктовой смеси, содержащей
20 изомеры аддуктов диенов с малеиновым ангидридом.

В качестве катализатора изомеризации обычно применяют гетерополикислоты общей формулы $H_k[X^{n+}M_lO_m]^{(n-8)} \cdot pH_2O$, где

X выбирают из группы элементов, включающей фосфор, кремний, мышьяк, предпочтительно кремний,

25 M выбирают из группы элементов, включающей молибден, вольфрам, титан, ванадий, предпочтительно вольфрам,

k обозначает число от 3 до 10, предпочтительно от 7 до 8,

l обозначает число от 10 до 15, предпочтительно от 11 до 13,

m обозначает число от 38 до 44, предпочтительно от 40 до 42,

30 n обозначает число от 0 до 20, предпочтительно от 1 до 10,

p обозначает число от 0 до 7, предпочтительно от 1 до 5.

Количество катализатора изомеризации на стадии в) в одном из вариантов осуществления изобретения составляет от 250 до 750 масс.ч./млн, предпочтительнее от 400 до 600 масс.ч./млн.

5 Температура изомеризации на стадии в), как правило, составляет от 160 до 220°C, предпочтительно от 180 до 210°C, наиболее предпочтительно от 190 до 200°C.

10 В одном из вариантов осуществления предлагаемого в изобретении способа получения композиции ангидридных отвердителей предпочтительно одновременное проведение отгонки и изомеризации на рассмотренных выше стадиях б) и в) соответственно.

Для завершения реакции изомеризации и удаления побочных продуктов разложения циклоалкенов обычно проводят выдерживание полученной на стадии в) композиции ангидридных отвердителей при температуре реакции в течение периода времени длительностью от 0,5 до 12 ч.

15 Полученную на стадии в) композицию ангидридных отвердителей, содержащую изомеры аддуктов диенов с МАН, далее необязательно подвергают перегонке для отделения высококипящих соединений, включающих соединения группы олигомерных ангидридов, в частности от аддукта 1,3-циклопентадиена и метилтетрагидрофталевого ангидрида и аддукта 1,3-циклопентадиена и метилтетрагидрофталевого ангидрида, и от остатков катализатора.

20 Перегонку проводят путем вакуумной дистилляции при пониженном давлении известным из уровня техники способом. Давление обычно составляет от 15 до 60 мбар, предпочтительно от 25 до 35 мбар. Данная стадия позволяет полностью удалить олигомерные ангидриды из состава полученной предлагаемой в изобретении композиции ангидридных отвердителей и снизить ее вязкость, что обеспечивает ускорение гомогенизации смеси отвердитель/смола в процессе приготовления композиции эпоксидных смол.

30 Процесс получения композиции ангидридных отвердителей, как правило, проводят в периодическом или непрерывном режиме с подачей сырьевых потоков малеинового ангидрида и диенсодержащей C₅-фракции углеводородов в противотоке.

Полученная предлагаемым в изобретении способом композиция ангидридных отвердителей имеет температуру застывания не выше -20°C

включительно, что позволяет сохранять стабильно жидкое состояние во время транспортировки до потребителя и в процессе эксплуатации с целью отверждения эпоксидных смол без дополнительной стадии нагрева, а также увеличить прочностные свойства конечных изделий.

5 Третьим объектом настоящего изобретения является применение композиции ангидридных отвердителей, описанной выше или полученной описанным выше способом, для отверждения эпоксидных смол.

Отверждение эпоксидной смолы проводят при ее смешении с предлагаемой в изобретении композицией ангидридных отвердителей в условиях
10 перемешивания до гомогенизации полученной смеси. Смешение в предпочтительном варианте проводят последовательно в любом порядке добавления смешиваемых компонентов. Массовое соотношение между композицией ангидридных отвердителей и эпоксидной смолой составляет предпочтительно от 0,75 до 0,95, наиболее предпочтительно от 0,8 до 0,85. В
15 предпочтительном варианте в полученную смесь добавляют ускорители полимеризации, выбранные из группы аминов, предпочтительно третичных аминов, наиболее предпочтительно 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола (марки УП-606/2). Смесь тщательно перемешивают до гомогенного состояния. В
20 целях получения готовых изделий полученную смесь формуют путем заполнения фторопластовых форм и выдерживают при температуре в пределах от 120 до 150°C в течение периода времени длительностью от 4 до 48 ч с последующим охлаждением.

Осуществление изобретения

Испытания на прочность при разрыве проводят в соответствии со
25 стандартом ASTM D 638 при скорости 5,1 мм/мин.

Для определения температуры застывания образец в количестве не менее 50 мл выдерживают в термостатируемой емкости в течение не менее 72 ч при заданной температуре. Температуру изменяют с шагом 5°C от 25°C до -25°C. Визуальную оценку внешнего вида проводят каждые 24 ч. Тест считается не
30 пройденным, если образец мутнеет.

Динамическую вязкость определяют в соответствии со стандартом ASTM D 7042.

Пример 1 (по изобретению)

100 масс.частей кристаллического МАН и 0,1 масс.части антиоксиданта, представляющего собой 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол), помещают в металлический реактор, снабженный перемешивающим устройством. В реактор добавляют 50 масс.частей 2-метилбутадиена-1,3, 20 масс.частей транс-1,3-пентадиена, 8 масс.частей 1,3-циклопентадиена в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов. Реакцию проводят при температуре 60°C и при перемешивании в течение 2 ч. Затем добавляют 500 масс.ч./млн кристаллогидрата кремневольфрамовой кислоты формулы H₄(SiW₁₂O₄₀)•7H₂O и реакцию перемешивают еще в течение 6 ч при температуре 200°C и при давлении 900 мбар в условиях одновременной изомеризации аддуктов диенов с МАН и очистки путем отгонки побочных продуктов разложения циклоалкенов. Таким путем получают стабильно жидкий продукт темно-коричневого цвета.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей, которая содержит 60 масс.частей 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА в количестве 72 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 27,5 масс.частей 3-МТГФА, 3 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида, 9 масс.частей олигомерных ангидридов, 0,019 масс.части циклоалкенов и 0,1 масс.части антиоксиданта.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1. Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

Пример 2 (по изобретению)

В данном примере работают аналогично примеру 1, за исключением того, что продукт после изомеризации на стадии в) подвергают перегонке при давлении 25 мбар. Таким путем получают стабильно жидкий бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей, которая содержит 68 масс.частей 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА в количестве 70 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 29 масс.частей 3-МТГФА, 2,6 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида и 0,01 масс.части циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

Пример 3 (по изобретению)

100 масс.частей кристаллического МАН и 0,2 масс.части антиоксиданта,
5 представляющего собой 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол),
помещают в металлический реактор, снабженный перемешивающим
устройством. В реактор добавляют 53 масс.части 2-метилбутадиена-1,3, 23
масс.части транс-1,3-пентадиена, 7 масс.частей 1,3-циклопентадиена в составе
диенсодержащей C₅-фракции углеводородов. Реакцию проводят при температуре
10 55°C и при перемешивании в течение 3 ч. Затем добавляют 600 масс.ч./млн
кристаллогидрата фосфорновольфрамовой кислоты формулы H₃(PW₁₂O₄₀)•6H₂O
и реакцию проводят еще в течение 6 ч при температуре 195°C и
при давлении 950 мбар в условиях одновременной изомеризации аддуктов
диенов с МАН и очистки путем отгонки побочных продуктов разложения
15 циклоалкенов. Далее продукт, полученный после изомеризации на стадии в),
перегоняют при давлении 25 мбар. Таким путем получают стабильно жидкий
бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей,
которая содержит 64 масс.части 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА
20 в количестве 72 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 32
масс.части 3-МТГФА, 3,2 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового
ангидрида и 0,012 масс.части циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

25 Пример 4 (сравнительный)

Композицию ангидридных отвердителей получают аналогично примеру 2,
за исключением того, что очистку путем отгонки циклоалкенов не проводят.
Таким путем получают стабильно жидкий бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей,
30 которая содержит 63 масс.части 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА
в количестве 73 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 33
масс.части 3-МТГФА, 3,1 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового
ангидрида и 0,03 масс.части циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

Пример 5 (по изобретению)

100 масс.частей кристаллического МАН и 0,2 масс.части антиоксиданта,
5 представляющего собой 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол),
помещают в металлический реактор, снабженный перемешивающим
устройством. В реактор добавляют 45 масс.частей 2-метилбутадиена-1,3, 27
масс.частей транс-1,3-пентадиена и 9 масс.частей 1,3-циклопентадиена в составе
диенсодержащей C₅-фракции углеводородов. Реакцию проводят при температуре
10 100°C и при перемешивании в течение 3 ч. Затем добавляют 600 масс.ч./млн
кристаллогидрата кремневольфрамовой кислоты формулы H₄(SiW₁₂O₄₀)•7H₂O и
реакционную массу перемешивают еще в течение 6 ч при температуре 195°C и
при давлении 950 мбар в условиях одновременной изомеризации аддуктов
диенов с МАН и очистки путем отгонки побочных продуктов разложения
15 циклоалкенов. Далее продукт, полученный после изомеризации на стадии в),
перегоняют при давлении 25 мбар. Таким путем получают стабильно жидкий
бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей,
которая содержит 59 масс.частей 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-
20 ТГФА в количестве 74 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-
МТГФА, 35 масс.частей 3-МТГФА, 5 масс.частей 5-норборнен-эндо-2,3-
дикарбонового ангидрида и 0,011 масс.части циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

25 Пример 6 (сравнительный)

Композицию ангидридных отвердителей получают аналогично примеру 3,
за исключением того, что количество 1,3-циклопентадиена составляет 15
масс.частей. Таким путем получают стабильно жидкий бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей,
30 которая содержит 64 масс.части 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА
в количестве 72 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 27
масс.частей 3-МТГФА, 8 масс.частей 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового
ангидрида и 0,012 масс.части циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

Пример 7 (сравнительный)

Композицию ангидридных отвердителей получают аналогично примеру 3,
5 за исключением того, что количество 2-метилбутадиена-1,3 составляет 50
масс.частей, количество транс-1,3-пентадиена составляет 20 масс.частей, а
количество 1,3-циклопентадиена составляет 0 масс.частей. Таким путем
получают стабильно жидкий бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей,
10 которая содержит 72 масс.части 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА
в количестве 70 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 27
масс.частей 3-МТГФА, 0 масс.частей 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового
ангидрида и 0 масс.частей циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

15 Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

Пример 8 (по изобретению)

100 масс.частей кристаллического МАН и 0,02 масс.части антиоксиданта,
представляющего собой 4-(1,1-диметилэтил)-1,2-бензолдиол, помещают в
металлический реактор, снабженный перемешивающим устройством. В реактор
20 добавляют 30 масс.частей 2-метилбутадиена-1,3, 10 масс.частей транс-1,3-
пентадиена и 2 масс.части 1,3-циклопентадиена в составе диенсодержащей C₅-
фракции углеводородов. Реакцию проводят при температуре 65°C и при
перемешивании в течение 20 мин. Затем добавляют 300 масс.ч./млн
кристаллогидрата кремневольфрамовой кислоты формулы H₄(SiW₁₂O₄₀)•7H₂O и
25 реакционную массу перемешивают еще в течение 12 ч при температуре 165°C и
при давлении 1100 мбар в условиях одновременной изомеризации аддуктов
диенов с МАН и очистки путем отгонки побочных продуктов разложения
циклоалкенов. Далее продукт, полученный после изомеризации на стадии в),
перегоняют при давлении 16 мбар. Таким путем получают стабильно жидкий
30 бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей,
которая содержит 70 масс.частей 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-
ТГФА в количестве 55 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-

МТГФА, 25 масс.частей 3-МТГФА, 4,8 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида и 0,005 масс.частей циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

5 Пример 9 (по изобретению)

100 масс.частей кристаллического МАН и 0,45 масс.части антиоксиданта, представляющего собой 4-(1,1-диметилэтил)-1,2-бензолдиол, помещают в металлический реактор, снабженный перемешивающим устройством. В реактор добавляют 68 масс.частей 2-метилбутадиена-1,3, 37 масс.частей транс-1,3-пентадиена и 12 масс.частей 1,3-циклопентадиена в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов. Реакцию проводят при температуре 95°C и при перемешивании в течение 30 мин. Затем добавляют 750 масс.ч./млн кристаллогидрата кремневольфрамовой кислоты формулы $H_4(SiW_{12}O_{40}) \cdot 5H_2O$ и реакцию проводят еще в течение 3 ч при температуре 215°C и при давлении 750 мбар в условиях одновременной изомеризации аддуктов диенов с МАН и очистки путем отгонки побочных продуктов разложения циклоалкенов. Далее продукт, полученный после изомеризации на стадии в), перегоняют при давлении 55 мбар. Таким путем получают стабильно жидкий бесцветный продукт.

20 Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей, которая содержит 60 масс.частей 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА в количестве 76 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 33 масс.части 3-МТГФА, 6,5 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида и 0,045 масс.части циклоалкенов.

25 Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.
Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

Пример 10 (по изобретению)

100 масс.частей кристаллического МАН и 0,2 масс.части антиоксиданта, представляющего собой 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол), помещают в металлический реактор, снабженный перемешивающим устройством. В реактор добавляют 53 масс.части 2-метилбутадиена-1,3, 23 масс.части транс-1,3-пентадиена, 7 масс.частей 1,3-циклопентадиена в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов. Реакцию проводят при температуре

55°C и при перемешивании в течение 3 ч. Затем добавляют 600 масс.ч./млн кристаллогидрата фосфорномолибденовой кислоты формулы $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 5H_2O$ и реакционную массу перемешивают еще в течение 12 ч при температуре 200°C и при давлении 950 мбар в условиях одновременной
5 изомеризации аддуктов диенов с МАН и очистки путем отгонки побочных продуктов разложения циклоалкенов. Далее продукт, полученный после изомеризации на стадии в), перегоняют при давлении 25 мбар. Таким путем получают стабильно жидкий бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей,
10 которая содержит 65 масс.части 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА в количестве 70 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 32 масс.части 3-МТГФА, 2,2 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида и 0,01 масс.части циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.
15 Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

Пример 11 (по изобретению)

100 масс.частей кристаллического МАН и 0,2 масс.части антиоксиданта 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола) помещают в металлический реактор, снабженный перемешивающим устройством. В реактор добавляют 53
20 масс.части 2-метилбутадиена-1,3, 23 масс.части транс-1,3-пентадиена, 7 масс.частей 1,3-циклопентадиена в составе диенсодержащей C₅-фракции углеводородов. Реакцию проводят при температуре 55°C и при перемешивании в течение 3 ч. Затем добавляют 600 масс.ч./млн кристаллогидрата фосфорнованадиймолибденовой кислоты формулы $H_4[PMo_{11}VO_{40}] \cdot H_2O$ и
25 реакционную массу перемешивают еще в течение 12 ч при температуре 190°C и при давлении 950 мбар в условиях одновременной изомеризации аддуктов диенов с МАН и очистки путем отгонки побочных продуктов разложения циклоалкенов. Далее продукт, полученный после изомеризации на стадии в), перегоняют при давлении 25 мбар. Таким путем получают стабильно жидкий
30 бесцветный продукт.

Этот продукт представляет собой композицию ангидридных отвердителей, которая содержит 65 масс.части 4-МТГФА, включающего изомер 4-М-Δ3-ТГФА в количестве 67 масс.% в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА, 32

масс.части 3-МТГФА, 2,2 масс.части 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида и 0,01 масс.части циклоалкенов.

Характеристики полученной композиции приведены в таблице 1.

Прочность отвержденной эпоксидной смолы представлена в таблице 2.

5 Таблица 1: Свойства композиций ангидридных отвердителей

Пример	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Динамическая вязкость при 25°C, мПа•с	109	60	63	63	62	62	65	61	62	65	65
Температура застывания (не выше), °C	-25	-25	-25	-20	-25	+10	-10	-25	-20	-25	-20

Таблица 2: Свойства отвержденной эпоксидной смолы

Пример	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Прочность при разрыве, МПа	52	56	55	33	51	52	43	52	55	54	52

10 Как следует из примеров 1-11, осуществление изобретения при заявленных условиях обеспечивает получение стабильно жидкой при отрицательных температурах композиции ангидридных отвердителей. Несоблюдение заявленных условий приводит к получению композиции ангидридных отвердителей с повышенной температурой застывания (пример 6) или к
15 понижению прочностных свойств отвержденных эпоксидных смол, полученных в ходе процесса отверждения с использованием композиций из примеров 4 и 7.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция ангидридных отвердителей для отверждения эпоксидных смол со следующими компонентами:

5 а) аддукт 2-метилбутадиена-1,3 и малеинового ангидрида (МАН), включающий 4-метилтетрагидрофталевый ангидрид (4-МТГФА), в количестве от 50 до 90 масс.частей,

б) аддукт транс-1,3-пентадиена и МАН, включающий 3-метилтетрагидрофталевый ангидрид (3-МТГФА), в количестве от 10 до 40
10 масс.частей,

в) аддукт 1,3-циклопентадиена и МАН, включающий 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновый ангидрид, в количестве от 2,6 до 7 масс.частей.

2. Композиция ангидридных отвердителей по п. 1, в которой 4-МТГФА
15 содержится в количестве от 55 до 80 масс.частей, предпочтительно от 60 до 70 масс.частей.

3. Композиция ангидридных отвердителей по п. 1, в которой 4-МТГФА
20 включает изомер 4-М-Δ3-ТГФА, содержание которого составляет от 50 до 80 масс.%, предпочтительно от 60 до 77 масс.%, наиболее предпочтительно от 70 до 75 масс.%, в каждом случае в пересчете на общее количество изомеров 4-МТГФА.

4. Композиция ангидридных отвердителей по п. 1, в которой 3-МТГФА
25 содержится в количестве от 15 до 37 масс.частей, предпочтительно от 25 до 35 масс.частей.

5. Композиция ангидридных отвердителей по п. 1, в которой содержание 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида составляет от 2,8 до 6
30 масс.частей, предпочтительно от 3 до 5 масс.частей.

6. Композиция ангидридных отвердителей по п.1, которая дополнительно содержит ангидриды, выбранные из фталевого ангидрида, малеинового

ангидрида, тримеллитового ангидрида, метилгексагидрофталевого ангидрида, тетрагидрофталевого ангидрида, гексагидрофталевого ангидрида и их смесей.

5 7. Композиция ангидридных отвердителей по п. 1, которая дополнительно содержит антиоксиданты, выбранные из группы соединений, включающей алкилгидроксibenзола, предпочтительно 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) и 4-трет-бутилбензол-1,2-диол.

10 8. Композиция по п. 7, в которой содержание антиоксиданта составляет от 0,01 до 1 масс.части, предпочтительно от 0,05 до 0,5 масс.части, наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,2 масс.части.

15 9. Композиция ангидридных отвердителей по п. 1, которая дополнительно содержит циклоалкены, выбранные из группы соединений, включающей дициклопентадиен и трицикло-3-децен.

20 10. Композиция ангидридных отвердителей по п. 9, в которой содержание циклоалкенов составляет не более 0,02 масс.части, предпочтительно не более 0,01 масс.части, наиболее предпочтительно не более 0,005 масс.части.

25 11. Композиция ангидридных отвердителей по п. 1, которая дополнительно содержит олигомерные ангидриды, выбранные из группы соединений, включающей смесь аддуктов 1,3-циклопентадиена и метилтетрагидрофталевого ангидрида, 1,3-циклопентадиена и 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбонового ангидрида.

30 12. Композиция ангидридных отвердителей по п. 11, в которой содержание олигомерных ангидридов составляет от 1 до 15 масс.частей, предпочтительно от 5 до 12 масс.частей, наиболее предпочтительно от 7 до 10 масс.частей.

13. Способ получения композиции ангидридных отвердителей по любому из пп. 1-12, заключающийся в выполнении следующих стадий:

а) диенсодержащую C₅-фракцию углеводородов и МАН смешивают при температуре в пределах от 40 до 120°С с получением реакционной смеси аддуктов диенов с МАН,

5 б) полученную на стадии а) реакционную смесь аддуктов диенов с МАН очищают при нагревании,

в) очищенную на стадии б) реакционную смесь аддуктов диенов с МАН подвергают изомеризации в присутствии гетерополикислоты в качестве катализатора с получением композиции ангидридных отвердителей.

10 14. Способ по п. 13, при осуществлении которого используют диенсодержащую C₅-фракцию углеводородов, содержащую в своем составе углеводороды с количеством углеродных атомов в структуре молекулы от 4 до 6, преимущественно 5.

15 15. Способ по п. 13, при осуществлении которого используют диенсодержащую C₅-фракцию углеводородов, содержащую 2-метилбутадиен-1,3 в количестве от 30 до 70 масс.частей, предпочтительно от 40 до 60 масс.частей.

20 16. Способ по п. 13, при осуществлении которого используют диенсодержащую C₅-фракцию углеводородов, содержащую транс-1,3-пентадиен в количестве от 10 до 40 масс.частей, предпочтительно от 15 до 30 масс.частей.

25 17. Способ по п. 13, при осуществлении которого используют диенсодержащую C₅-фракцию углеводородов, содержащую 1,3-циклопентадиен в количестве от 1 до 15 масс.частей, предпочтительно от 5 до 10 масс.частей.

18. Способ по п. 13, при осуществлении которого стадию а) проводят при температуре от 50 до 110°С, предпочтительно от 60 до 100°С.

30 19. Способ по п. 13, при осуществлении которого на стадии а) дополнительно вносят антиоксидант в количестве от 0,01 до 1 масс.части, предпочтительно от 0,05 до 0,5 масс.части, наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,2 масс.части.

20. Способ по п. 19, при осуществлении которого антиоксиданты выбирают из группы соединений, включающей алкилгидроксибензолы, предпочтительно 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) и 4-трет-бутилбензол-1,2-диол.

5

21. Способ по п. 13, при осуществлении которого время выдерживания на стадии а) составляет от 0,25 до 3 ч, предпочтительно от 0,5 до 2 ч.

10 22. Способ по п. 13, при осуществлении которого очистку полученной реакционной смеси аддуктов диенов с МАН на стадии б) проводят при температуре в пределах от 160 до 220°C, предпочтительно от 180 до 210°C, наиболее предпочтительно от 190 до 200°C.

15 23. Способ по п. 13, при осуществлении которого стадию б) проводят при давлении в пределах от 700 мбар до 1200 мбар, предпочтительно от 800 мбар до 1100 мбар, наиболее предпочтительно от 900 мбар до 1000 мбар.

20 24. Способ по п. 13, при осуществлении которого в качестве катализатора изомеризации используют гетерополикислоты общей формулы

$$H_k[X^{n+}M_lO_m]^{(n-8)} \cdot rH_2O,$$
 где

X выбирают из группы элементов, включающей фосфор, кремний, мышьяк, предпочтительно кремний,

M выбирают из группы элементов, включающей молибден, вольфрам, титан, ванадий, предпочтительно вольфрам,

25 k обозначает число от 3 до 10, предпочтительно от 7 до 8,

l обозначает число от 10 до 15, предпочтительно от 11 до 13,

m обозначает число от 38 до 44, предпочтительно от 40 до 42,

n обозначает число от 0 до 20, предпочтительно от 1 до 10,

r обозначает число от 0 до 7, предпочтительно от 1 до 5.

30

25. Способ по п. 13, при осуществлении которого катализатор изомеризации используют в количестве от 250 до 750 масс.ч./млн, предпочтительнее от 400 до 600 масс.ч./млн.

26. Способ по п. 13, при осуществлении которого изомеризацию на стадии в) проводят при температуре в пределах от 160 до 220°C, предпочтительно от 180 до 210°C, наиболее предпочтительно от 190 до 200°C.

5

27. Способ по п. 13, при осуществлении которого композицию ангидридных отвердителей получают в условиях одновременной отгонки и изомеризации на стадиях б) и в) соответственно.

10 28. Способ по п. 13, при осуществлении которого время выдерживания на стадии в) составляет от 0,5 до 12 ч.

29. Способ по п. 13, при осуществлении которого полученную на стадии в) композицию ангидридных отвердителей перегоняют.

15

30. Способ по п. 29, при осуществлении которого давление при перегонке составляет от 15 до 60 мбар, предпочтительно от 25 до 35 мбар.

20 31. Применение композиции ангидридных отвердителей по любому из пп. 1-12 или композиции ангидридных отвердителей, полученной способом по любому из пп. 13-30, для отверждения эпоксидных смол.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202392096

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:
См. дополнительный лист

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C07C 51/567, 51/573, C08G 59/42, C08L 63/00, C08K 5/09

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, EAPATIS, Google, Reaxys

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EP 1363868 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 26.11.2003	1-12
A	RU 1817137 A1 (ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАД. Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА) 23.05.1993	1-31
A	US 2020/0263052 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 20.08.2020	1-31
A	RU 2771022 C2 (НОРИОН КЕМИКАЛЗ ИНТЕРНЭШНЛ Б.В.) 25.04.2022	1-31
A	SU 1363747 A1 (ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАД. Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА) 23.09.1991	1-31
A	SU 252329 A1 (БЕЛЕЦКАЯ Т. В. и др.) 22.09.1969	1-31

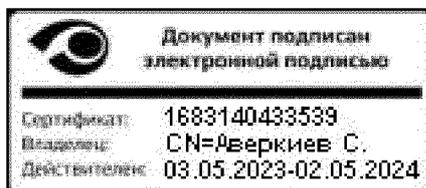
последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:
«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 08 декабря 2023 (08.12.2023)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы



С.Е. Аверкиев

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(дополнительный лист)

Номер евразийской заявки:

202392096

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (продолжение графы А)

МПК:

C07C 51/567 (2006.01)
C07C 51/573 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)

СПК:

C07C 51/567
C07C 51/573
C08G 59/4223
C08L 63/00
C08K 5/09