

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПРОПИТКИ АРМИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

5

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Группа изобретений относится к связующим для полимерных композиционных материалов, в частности для материалов космического назначения, и к способам их получения.

10

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

При изготовлении полимерных композиционных материалов космического назначения в основном используют три типа термореактивных связующих: эпоксидные, бисмалеимидные и полициануратные. Полициануратные связующие отличаются от эпоксидных и бисмалеимидных связующих, прежде всего, повышенной трещиностойкостью при термоциклировании, пониженным влагопоглощением, высокой устойчивостью к космическому излучению и лучшими диэлектрическими характеристиками, поэтому наиболее подходят для изготовления размеростабильных конструкций космического назначения.

15

Известны композиции на основе ароматических или перфторалифатических дицианатов и хелатов металлов (патент US 3694410). Эти композиции позволяют получать полимеры с различными физико-механическими свойствами и при различной температуре отверждения, в зависимости от количества и типа используемого хелата металла. Недостатком данных композиций является то, что для их получения используют органические растворители, такие как хлористый метилен или хлороформ, что приводит к появлению остаточных растворителей в связующем и как следствие, образованию пор в процессе формования изделий, что снижает физико-механические характеристики композитных материалов.

20

25

Известны композиции на основе ароматических дицианатов и жидких растворов ацетилацетонатов металлов в высококипящих алкилфенолах (патент US 4847233A). Данные композиции также позволяют получать полимеры с различными физико-механическими свойствами и при различной температуре отверждения, в зависимости от количества и типа используемого хелата металла, кроме того, отсутствие легкокипящего растворителя решает проблему повышенного порообразования при формовании изделий.

30

35

Недостатком данных композиций является то, что для их получения используется большое количество алкилфенола (в 10 и более раз превышающее количество ацетилацетоната металла), который частично химически связывается с полимером, образуя термически неустойчивые гидрофильные структуры типа имидокарбонатов, которые способствуют повышенным влагопоглощению и газовыделению при повышенной температуре. Химически не связанный алкилфенол в условиях глубокого вакуума при нахождении изделия в открытом космическом пространстве может диффундировать наружу, оставляя за собой микропоры, что приведёт к изменению геометрии прецизионной размеростабильной конструкции. Кроме того, диффундирующие наружу частички алкилфенола могут осесть за счет электростатического взаимодействия на чувствительные приборы космического аппарата, например, оптику, что может привести к потере рабочих характеристик устройств.

Наиболее близкой из известных являются композиции на основе ароматических дицианатов с наноразмерным (средний размер частиц от 1 до 100 нм) наполнителем - оксидом цинка в количестве 0.001-1 весовых долей без использования растворителей и разбавителей (патент JP 2006-328177). Эти композиции имеют низкую зависимость активности катализатора от температуры и слабо повышают вязкость связующего после введения катализатора.

Недостатком данных композиций является то, что для их полимеризации требуются температуры отверждения, заметно выше 120-125 °С, что ограничивает их применение и усложняет процесс изготовления полимерных композиционных материалов. Кроме того, оксид цинка нерастворим в расплавах ароматических дицианатов, это усложняет процесс диспергирования и контроль равномерного распределения катализатора.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Общей задачей, на решение которой направлена группа изобретений, и общим техническим результатом, достигаемым при использовании группы изобретений, является разработка полициануратного связующего с минимальной температурой отверждения не выше 125 °С, позволяющего исключить использование растворителей и/или разбавителей и понизить газовыделение композиционных материалов в изделиях космического назначения.

Поставленная задача и требуемый технический результат достигаются за счет нового способа получения композиции расплавных связующих на основе

хелатов металлов и олигоциануратных смол с активными цианатными группами для пропитки армирующего материала в полимерных композиционных материалах космического назначения, в котором нагревают смолу до расплавленного состояния, вводят в полученный расплав катализатор в виде сухого порошка хелатов металлов с размером частиц 40-125 мкм в количестве 50-600 миллионных долей в отношении массы ионов металла к массе композиции и перемешивают расплав до визуально однородного состояния.

Поставленная задача и требуемый технический результат достигаются также за счет новой композиции для пропитки армирующего материала в полимерных композиционных материалах космического назначения, полученной предложенным способом, в виде раствора или расплава 50-600 миллионных долей комплексных соединений или их смесей из ионов алюминия, переходных металлов и редкоземельных элементов, с различными органическими лигандами в смолах с активными цианатными группами, без использования каких-либо растворителей или разбавителей.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно изобретению композиция представляет собой раствор или расплав комплексных соединений или их смесей из ионов алюминия, переходных металлов и редкоземельных элементов, с различными органическими лигандами в смолах с активными цианатными группами, без использования каких-либо растворителей или разбавителей. Предлагаемая композиция (связующее) включает мономеры с активными цианатными группами или олигомеры с активными цианатными группами или их смеси, содержит 50-600 миллионных долей (в отношении массы ионов металла к массе композиции) растворенного катализатора и не содержит растворителей или активных разбавителей. В качестве катализаторов могут выступать, например, координационно-насыщенные комплексные соединения или их смеси, в которых комплексообразователем являются ионы металлов, а в качестве лиганда используются предпочтительно ацетилацетонат-ионы и/или нейтральные молекулы, способные к связыванию с комплексообразователем, например, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин или трифенилфосфиноксид.

Связующее может также содержать различные дополнительные компоненты: различные полимеры, смолы, наполнители, красители, пигменты, загустители, смазки или антипирены, выступающие в качестве модификаторов

связующего , а не являющиеся растворителями или разбавителями металлокомплексного катализатора .

Согласно изобретению способ получения композиции (связующего) заключается в том , что вначале катализатор измельчают до размера частиц предпочтительно 40-125 мкм и только после этого вводят в смолу . Такой способ 5 позволяет получить гомогенный раствор (расплав) катализатора в смоле (в отличие от патента US 4847233A) без использования каких-либо растворителей или разбавителей . Для достижения результата размер частиц может несколько выходить за рамки указанного диапазона , однако использование частиц размером 10 менее 40 мкм приводит к существенной электризации частиц и затрудняет рассев , а использование частиц размером более 125 мкм увеличивает время перемешивания или вовсе не позволяет добиться гомогенности расплава .

Настоящее изобретение иллюстрируется следующими примерами .

Примеры сравнения .

15 Берут смолу (3 образца по 20 г) на основе бисфенол А дицианата , олигомеризованную при 170-200 °С (вязкостью 1,5 Па*с при 80 °С) и нагревают до расплавного состояния при 80 °С. Далее в расплав вводят катализатор . В первом случае (обр.1) в виде сухого порошка ацетилацетоната меди с размером частиц не более 100 мкм в количестве 300 ppm - 0,0247 г. Во втором случае (обр.2) в 20 виде раствора 200 ppm - 0,0165 г ацетилацетоната меди в 0,400 г нонилфенола . В третьем случае (обр.3) в виде раствора 150 ppm - 0,0124 г ацетилацетоната меди в 0,400 г нонилфенола . После введения катализатора хорошо перемешивают расплавы до однородного состояния (гомогенность композиции устанавливают 25 визуально по образованию прозрачного расплава , окрашенного в цвет соответствующего катализатора).

Часть приготовленных композиций - по 10 г от каждой , заливают в формы и отверждают при 125 °С в течение 10 ч, измеряют температуру стеклования полученных образцов . Оставшиеся части приготовленных композиций выдерживают при 80 °С, периодически измеряя вязкость . Результаты измерений 30 вязкости приведены в таблице .

Время выдержки при 80 °С, мин	Вязкость при 80 °С, Па*с		
	Обр.1	Обр.2	Обр.3
0	1,5	1,5	1,5
80	5,2	18	4,9
130	8,4	52	7,5
180	13,6	гель	14,2
360	53	гель	51

Чем больше катализатора - тем меньше время сохранения связующим вязкотекучего состояния и тем больше температура стеклования после отверждения . На основании полученных данных видно , что время жизни зависит как от количества введенного катализатора , так и от наличия нонилфенола (обр . 2
5 приведен в качестве примера для подтверждения этого заключения). Образцами сравнения следует считать обр . 1 и обр . 3, как образцы с примерно одинаковым временем сохранения вязкотекучего состояния . Температура стеклования данных образцов получилась одинаковой по данным ДСК - 135-140 °С. Это говорит о том , что композиции , полученные в отсутствие разбавителя , не уступают по
10 температуре стеклования композициям , полученным с использованием разбавителя , при условии одинакового времени жизни . Преимуществом настоящего изобретения (на примере обр.1) является отсутствие в композиции растворителей и разбавителей , что уменьшает пористость и влагопоглощение изделий из композитных материалов .

15 Пример 1

Олигоциануратную смолу (30 г) на основе бисфенол М дицианата нагревают до 50 °С (вязкость расплава при данной температуре 0,5 Па*с). Далее в расплав вводят катализатор (300 ppm Zn) - 0,0636 г порошка фенантролината ацетилацетоната цинка (Zn(acac)₂phen) с размером частиц не более 100 мкм и
20 хорошо перемешивают расплав при 50 °С до гомогенного состояния (образуется прозрачная масса светло-оранжевого цвета). Полученную композицию заливают в форму и отверждают при 125 °С в течение 10 ч. Полученный образец пластика после охлаждения имеет температуру стеклования в области 103-108 °С (по

данным ДСК). Время гелеобразования указанной композиции составляет более 20 ч при 50 °С.

Пример 2

Олигоциануратную смолу (30 г) на основе бисфенол А дицианата
5 нагревают до 80 °С (вязкость расплава при данной температуре 1,5 Па*с). Далее в расплав вводят катализатор (50 ppm Fe) - 0,0094 г порошка ацетилацетоната железа ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) с размером частиц не более 40 мкм и хорошо перемешивают расплав при 80 °С до гомогенного состояния (образуется прозрачная масса тёмно-красного цвета). Полученную композицию заливают в форму и отверждают
10 при 125 °С в течение 10 ч. Полученный образец пластика после охлаждения имеет температуру стеклования 133-138 °С (по данным ДСК). Время гелеобразования указанной композиции составляет около 3 ч при 80 °С.

Пример 3

Олигоциануратную смолу (30 г) на основе бисфенол А дицианата
15 нагревают до 80 °С (вязкость расплава при данной температуре 1,5 Па*с). Далее в расплав вводят катализатор (300 ppm Zr) - 0,0636 г порошка ацетилацетоната циркония ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) с размером частиц не более 125 мкм и хорошо перемешивают расплав при 80 °С до гомогенного состояния (образуется прозрачная масса жёлтого цвета). Полученную композицию заливают в форму и
20 отверждают при 125 °С в течение 10 ч. Полученный образец пластика после охлаждения имеет температуру стеклования 125-130 °С (по данным ДСК). Время гелеобразования указанной композиции составляет около 8 ч при 80 °С.

Пример 4

Олигоциануратную смолу (30 г) на основе бисфенол Е дицианата
25 нагревают до 40 °С (вязкость расплава при данной температуре 0,3 Па*с). Далее в расплав вводят катализатор (600 ppm Tm) - 0,0690 г порошка фенантролината ацетилацетоната тулия ($\text{Tm}(\text{acac})_3\text{phen}$) с размером частиц не более 100 мкм и хорошо перемешивают расплав при 40 °С до гомогенного состояния (образуется прозрачная масса светло-жёлтого цвета). Полученную композицию заливают в
30 форму и отверждают при 125 °С в течение 10 ч. Полученный образец пластика после охлаждения имеет температуру стеклования в области 150-155 °С (по данным ДСК). Время гелеобразования указанной композиции составляет более 20 ч при 40 °С.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения композиции расплавных связующих на основе хелатов металлов и олигоциануратных смол с активными цианатными группами для пропитки армирующего материала в полимерных композиционных материалах космического назначения , в котором :
- 5 нагревают смолу до расплавного состояния ;
- вводят в полученный расплав катализатор в виде сухого порошка хелатов металлов с размером частиц 40-125 мкм в количестве 50-600 миллионных долей в отношении массы ионов металла к массе композиции ; и
- 10 перемешивают расплав до визуально однородного состояния .
2. Композиция для пропитки армирующего материала в полимерных композиционных материалах космического назначения , полученная способом по п. 1, в виде раствора или расплава 50-600 миллионных долей комплексных соединений или их смесей из ионов алюминия , переходных металлов и
- 15 редкоземельных элементов , с органическими лигандами в смолах с активными цианатными группами , без использования каких -либо растворителей или разбавителей .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2017/000910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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)

C08G, C08J, C08K, C08L

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)

ESP@CENET, USPTO, PATENTSCOPE, PatSearch, RUPTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RU 2630929 S1 (OOO "SINTEZ-PROEKT"), 14.09.2017, claims 1, 2, examples	1, 2
Y	US 3694410 (Minnesota Mining and Manufacturing Company), 26.09.1972,	1, 2
Y	US 4931496 (Qureshi et al.), 05.06.1990, abstract, col.3, lines 1-12, 57-68, col.4, lines 1-18, , col.5, lines 33-59, col.12, lines 44-49, claim 1	1, 2
Y	US 4785075 (Shimp et al.), 15.11.1988, abstract, col.1, p. 51-66, col.2 p.38-49, col.3, p.14-17, col.4, p. 64-69, example 1	1, 2

 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 August 2018 (06.08.2018)

Date of mailing of the international search report

06 September 2018 (06.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/02(2006.01)
C08G 75/22(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
C08K 2/22(2006.01)
C08L 79/00(2006.01)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2017/000910

<p>A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ</p> <p><i>C08G18/02</i>(2006.01) <i>C08G 18/22</i>(2006.01) <i>C08J 5/24</i>(2006.01) <i>C08K 3/22</i>(2006.01) <i>C08L 79/00</i>(2006.01)</p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>																												
<p>B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p>C08G, C08J, C08K, C08L</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>ESP@CENET, USPTO, PATENTSCOPE, PatSearch, RUPTO</p>																												
<p>C. 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 2630929 C1 (ООО "СИНТЕЗ-ПРОЕКТ"), 14.09.2017, пп. 1, 2 формулы, примеры</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 3694410 (Minnesota Mining and Manufacturing Company), 26.09.1972,</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4931496 (Qureshi et al.), 05.06.1990, реферат, кол.3, строки 1-12, 57-68, кол.4, строки 1-18, , кол.5, строки 33-59, кол.12, строки 44-49, п. 1 формулы изобретения</td> <td>1, 2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4785075 (Shimp et al.), 15.11.1988, реферат, кол.1, стр. 51-66, кол.2 стр.38-49, кол.3, стр.14-17, кол.4, стр. 64-69, пример 1</td> <td>1, 2</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p> <table border="1"> <tr> <td>* Особые категории ссылочных документов:</td> <td>“Г” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания <u>принципа</u> или теории, на которых основывается изобретение</td> </tr> <tr> <td>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</td> <td>“Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</td> </tr> <tr> <td>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</td> <td>“У” 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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</td> </tr> <tr> <td>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</td> <td></td> </tr> </table>		Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	X	RU 2630929 C1 (ООО "СИНТЕЗ-ПРОЕКТ"), 14.09.2017, пп. 1, 2 формулы, примеры	1, 2	Y	US 3694410 (Minnesota Mining and Manufacturing Company), 26.09.1972,	1, 2	Y	US 4931496 (Qureshi et al.), 05.06.1990, реферат, кол.3, строки 1-12, 57-68, кол.4, строки 1-18, , кол.5, строки 33-59, кол.12, строки 44-49, п. 1 формулы изобретения	1, 2	Y	US 4785075 (Shimp et al.), 15.11.1988, реферат, кол.1, стр. 51-66, кол.2 стр.38-49, кол.3, стр.14-17, кол.4, стр. 64-69, пример 1	1, 2	* Особые категории ссылочных документов:	“Г” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания <u>принципа</u> или теории, на которых основывается изобретение	“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным	“Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности	“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее	“У” 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	“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)	“&” документ, являющийся патентом-аналогом	“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.		“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №																										
X	RU 2630929 C1 (ООО "СИНТЕЗ-ПРОЕКТ"), 14.09.2017, пп. 1, 2 формулы, примеры	1, 2																										
Y	US 3694410 (Minnesota Mining and Manufacturing Company), 26.09.1972,	1, 2																										
Y	US 4931496 (Qureshi et al.), 05.06.1990, реферат, кол.3, строки 1-12, 57-68, кол.4, строки 1-18, , кол.5, строки 33-59, кол.12, строки 44-49, п. 1 формулы изобретения	1, 2																										
Y	US 4785075 (Shimp et al.), 15.11.1988, реферат, кол.1, стр. 51-66, кол.2 стр.38-49, кол.3, стр.14-17, кол.4, стр. 64-69, пример 1	1, 2																										
* Особые категории ссылочных документов:	“Г” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания <u>принципа</u> или теории, на которых основывается изобретение																											
“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным	“Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности																											
“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее	“У” 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																											
“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)	“&” документ, являющийся патентом-аналогом																											
“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.																												
“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета																												
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p>06 августа 2018 (06.08.2018)</p>	<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p>06 сентября 2018 (06.09.2018)</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: Иванова Д.С. Телефон № (8-499) 240-25-91</p>																											