

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

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(43) Дата международной публикации
25 августа 2011 (25.08.2011)

РСТ

(10) Номер международной публикации
WO 2011/102754 A2

(51) Международная патентная классификация:
C10C 3/04 (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2011/000078

(22) Дата международной подачи:
07 февраля 2011 (07.02.2011)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2010105074 08 февраля 2010 (08.02.2010) RU

(72) Изобретатель; и

(71) Заявитель : ПОНОМАРЁВ, Андрей Николаевич
(PONOMAREV, Andrey Nikolaevich) [RU/RU]; ул.
Калинина, д. 16, кв. 7, Санкт-Петербург, 198099,
St.Petersburg (RU).

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для US):
ЮДОВИЧ, Михаил Евгеньевич (YUDOVITCH,
Mikhail Eugenievich) [RU/RU]; ул. Байконурская,
д.19, корпус 1, кв.166, Санкт-Петербург, 197227,
St.Petersburg (RU). КОЗЕЕВ, Александр Алексеевич
(KOZEEV, Alexandr Alexeevich) [RU/RU]; ул.
Черноморская, д.37, кв. 18, Нижний Тагил, 622005,
Nizhniy Tagil (RU).

(74) Агент: ЛИПАТОВА, Ильяна Ильбековна (LIPA-
TOVA, Pyana Ilbekovna); а/я 94, Санкт-Петербург,
195256, St.Petersburg (RU).

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

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,
PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Опубликована:

— без отчёта о международном поиске и с повторной
публикацией по получении отчёта (правило 48.2(g))

(54) Title: CARBON NANOCLUSTER SULFO-ADDUCT, METHOD FOR PRODUCING SAME AND USE THEREOF

(54) Название изобретения : СУЛЬФОАДДУКТ НАНОКЛАСТЕРОВ УГЛЕРОДА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Abstract: The invention relates to a carbon nanocluster sulfo-adduct which is the polar solvent soluble component of the product of a reaction between coal-tar pitch and sulfuric acid or a fraction thereof. The sulfo-adduct can be used for low-temperature carbonization when filling porous bodies and for modifying carbon fibers and fabrics, and as a modifier of plasticizers for concrete, which enhances the plasticizing and water-reducing properties thereof. It also exhibits high antiviral properties.

(57) Реферат: Изобретение относится к сульфоаддукту нанокластеров углерода, представляющему собой растворимый в полярных растворителях компонент продукта взаимодействия каменноугольного пека с серной кислотой или его фракцию. Он может быть использован для низкотемпературной карбонизации при заполнении пористых тел и модификации углеродных волокон и тканей, в качестве модификатора пластификаторов к бетонам, улучшающего их пластифицирующие и водоредуцирующие свойства, а также проявляет мощные противовирусные свойства.



WO 2011/102754 A2

СУЛЬФОАДДУКТ НАНОКЛАСТЕРОВ УГЛЕРОДА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к области химии углерода, и в частности
5 к получению новых продуктов на основе пека и их применениям.

Уровень техники

Пеки (от голл. *pek* — смола) - это остатки от перегонки смол или дёгтей. В зависимости от исходного сырья различают пеки каменноугольный, торфяной, древесный, нефтяной.

10 Каменноугольный пек получают в результате переработки каменноугольной смолы. Основными компонентами пека являются многоядерные конденсированные ароматические и гетероциклические соединения, продукты их полимеризации и поликонденсации. Пеки представляют собой пространственно-структурированные дисперсные системы, не имеют определенных температур плавления и
15 затвердевания, и плавятся в интервале, характеризуемом температурой размягчения. В частности, различают пек каменноугольный среднетемпературный – СТП (т. размягч. 65-90⁰С; т. всп. 200-250 ⁰С) и высокотемпературный – ВТП (соотв. 135-150 ⁰С; 360-400 ⁰С).

Пеки применяются главным образом для получения электродного
20 (беззольного) кокса, в качестве связующего при брикетировании твёрдых топлив, как сырье для получения волокон, либо как гидроизоляционный материал.

Однако продукты из подвергнутого последующей переработке пека исследованы мало, равно как и потенциальные области их применения.

В частности, известно (RU 2114906, 10.07.1998, Тюменский научно-
25 исследовательский и проектный институт природного газа и газовых технологий) введение в состав смазки сульфированного таллового пека, которое улучшает адгезионные свойства этой смазки к металлу резьбовых соединений бурильных труб, обеспечивает ей требуемую вязкость, стойкость к вымыванию, улучшает ее термостойкость, противоизносные и герметизирующие свойства. Сульфированный
30 талловый пек получен обработкой таллового пека процесса производства древесины методом сульфатной варки концентрированной серной кислотой при 90 - 100⁰С.

Известен также (US 3 970 690, 1976) диспергирующий агент для бетонных смесей, получаемый путем сульфирования нефтяного пека с последующей

нейтрализацией щелочью. Однако по своим свойствам он не превышает свойства известных промышленных пластификаторов для бетона и не получил дальнейшего применения.

В последнее время нанокластеры углерода находят все большее применение в промышленности. В качестве широко известных углеродных нанокластеров можно указать сажу, наноалмазы, фуллерены, нанотрубки, астралены, графены. Их применяли, в частности для коррекции подвижности бетонных смесей. Однако такие кластеры использовались в виде суспензий, что приводило к их расслаиванию при хранении и применении, а также к зависимости их свойств от температуры и кислотности среды.

Фуллероиды – это класс гомологов наноуглерода, имеющих каркасную криволинейную сферическую (фуллерен) или каркасную криволинейную несферическую структуру (астрален). Фуллероиды широко исследуются, но их получение на данный момент является, преимущественно, результатом применения тонких плазменных технологий и весьма дорогостоящим процессом.

Задачей данного изобретения является получение альтернативных видов нанокластеров углерода, а также исследование продуктов, которые могут быть получены при химической обработке пека, в частности, при его обработке серной кислотой, и их возможные применения.

20 Сущность изобретения

Указанная задача решается тем, что предложен сульфoadдукт нанокластеров углерода, представляющий собой растворимый в полярных растворителях компонент продукта взаимодействия пека с серной кислотой или какую-то его фракцию, а также способ получения сульфoadдукта нанокластеров углерода, при котором размолотый пек обрабатывают серной кислотой, непрореагировавшую кислоту отмыывают, и затем отделяют компонент, растворимый в полярных растворителях.

При осуществлении предложенного способа изменяется дисперсность пековых частиц, в результате чего образуются частицы субмикронного диапазона, имеющие структуру конденсированных ароматических колец с функциональными сульфокислотными группами.

В отличие от нефтяного пека каменноугольный пек содержит компоненты, способные в большом количестве образовывать нанокластеры углерода. Авторами изобретения обнаружено, что при обработке каменноугольного пека серной кислотой образуется два основных продукта, один из которых представляет собой

смесь низкомолекулярных ароматических сульфокислот, а другой – смесь гиперароматических нанокластерных сульфокислот.

Нейтрализация щелочью пека, обработанного серной кислотой, приводит к загрязнению целевого продукта сульфатами натрия или аммония, от которых
5 затруднительно избавиться, и которые при использовании продукта, например в качестве пластификатора для бетона, могут оказать непредсказуемое, чаще всего отрицательное воздействие на свойства получаемого бетона. Авторы также обнаружили, что нейтрализация гидроксидом кальция приводит к осаждению солей
10 сульфаддукта нанокластеров углерода, в результате чего растворимая фракция не содержит активного нанокластерного компонента.

Обнаруженные авторами ароматические нанокластерные сульфокислоты (сульфаддукты нанокластеров углерода) обладают свойствами, позволяющими осуществлять низкотемпературную карбонизацию при заполнении пористых тел и модификации углеродных волокон и тканей, могут быть использованы в качестве
15 модификатора пластификаторов к бетонам, улучшающего их пластифицирующие свойства, а также проявляют мощные противовирусные свойства, будучи нетоксичными *in vivo*.

Подробное описание изобретения

Для осуществления изобретения может быть взят высокотемпературный,
20 либо среднетемпературный каменноугольный пек.

В частности, использовали пек ВТП нижнетагильского производства, пек ВТП череповецкого производства и СТП череповецкого производства.

Пек размалывают на ударной мельнице до достижения размера частиц от 0,15 до 1,5 мм, в частности от 0,5 до 1,5 мм. Чем больше размер частиц, тем
25 больше требуется времени для последующей обработки серной кислотой.

Для обработки может быть использована серная кислота с концентрацией по меньшей мере 60%. Нагревание размолотого пека с серной кислотой осуществляют при температуре 60-90°C, например при температуре 80°C, при интенсивном перемешивании под вытяжкой. При этом на поверхности частиц идет
30 реакция, которая приводит к получению порошка субмикронной дисперсности.

Реакция заканчивают, когда активность водородных ионов (pH) достигает значения 4-5 ед. Остатки серной кислоты удаляют путем отмывания водой.

После высушивания получают дисперсный порошок.

Как обнаружено авторами, полученный порошок содержит компонент, растворимый в полярных растворителях. Он может быть отделен, например, в аппарате Сокслетта.

Полученный растворимый в полярных растворителях компонент может быть
5 разделен на несколько фракций, в частности на фракции, имеющие разные молекулярные массы, например на две фракции: с более высоким удельным весом и более низким удельным весом, или фракции, имеющие более высокую и более низкую молекулярные массы.

Это может быть сделано, например, центрифугированием раствора
10 указанного компонента с последующим отделением целевых фракций, либо центрифугированием с последующим хроматографическим разделением

Следует отметить, что изобретением предусмотрена единственная стадия химической обработки, заключающаяся лишь в обработке серной кислотой, причем кислота удаляется без применения дополнительных реагентов, а в процессе
15 отмывания водой. Вклад данного изобретения в уровень техники заключается в том, что из сульфированного пека извлекается особый компонент или его целевые фракции, для которых обнаружены неожиданные полезные свойства.

Пример 1. Получение продукта.

20 Отвешивают ВТП нижнетагильского производства в количестве 500 грамм. и помещают в рабочий объем ударной мельницы. Затем приводят мельницу в действие и производят помол партии ВТП до получения дисперсной массы с размерами частиц 0,15 – 1,5 мм, которую помещают в кварцевый стакан и заливают избытком серной кислоты таким образом, чтобы дисперсная масса на
25 поверхности заполненного объема не выступала. Затем помещают кварцевый стакан в термостат и нагревают под вытяжкой до температуры 80°C при постоянном перемешивании. Процесс окисления партии ВТП проводят в течение 2 часов. По окончании процесса сульфирования полученную массу декантируют и освобождают от остатков кислоты, затем промывают небольшим избытком
30 дистиллированной воды до достижения уровня активности водородных ионов (pH) 4-5. Полученную таким образом массу помещают в аппарат Сокслетта и методом последовательной промывки дистиллированной водой отделяют водорастворимую часть.

Пример 2.

Водорастворимую часть, полученную в Примере 1, разбавляют до исчезновения твердой фазы и помещают на центрифугу. На центрифуге при частоте вращения более 12 тыс. оборотов в минуту в течение не менее 30 минут происходит разделение продукта по градиенту молекулярной массы. Отбирают, например, две фракции: с высокой и низкой молекулярной массой. Оба раствора выпаривают на ротационном испарителе до получения сухих ароматических фракций сульфаддукта нанокластеров углерода («тяжелой» и «легкой»). Перед выпариванием может быть проведено более тонкое дополнительное хроматографическое разделение целевых фракций по массе.

Полученные целевые фракции сохраняют свойства растворимости в полярных растворителях (вода, спирты) при нагревании до 120°C, а для некоторых фракций до 140 °C и выше. При нагревании же до температур свыше 200°C практически все фракции десульфурются и свойство растворимости теряется. Таким образом, достигается возможность низкотемпературной карбонизации при заполнении пористых тел и модификации («залечивания») поверхности углеродных волокон и тканей с целью повышения их физико-механических характеристик.

Введение полученных целевых фракций в количестве от 0,1 до 10 % масс. в состав пластификаторов бетонных смесей повышает эффективность их действия. Так, введение 3% масс. полученной целевой фракции в гиперпластификатор Melflux 1641F позволяет обеспечить переход от показателя удобоукладываемости бетонной смеси П1 до показателя удобоукладываемости П5 при водоцементном отношении 0,27 и количестве пластификатора, не превышающем 0,12% масс относительно количества вяжущего. Таким образом, сульфаддукт по изобретению может применяться в качестве модификатора пластификаторов к бетонам, улучшающего их пластифицирующие и водоредуцирующие свойства, и согласно изобретению предлагается также новый модификатор пластификаторов к бетонам.

Водный раствор полученных фракций при концентрациях от 15 мкг/мл до 400 мкг/мл обеспечивает подавление жизнедеятельности широкого спектра вирусов, в том числе вируса иммунодефицита человека, не проявляя при этом цитотоксичности, что позволяет рассматривать полученные фракции, как действующее начало мощных противовирусных препаратов. Следовательно, сульфаддукт по изобретению может применяться в качестве противовирусного средства, и согласно изобретению предложено также новое противовирусное средство.

Формула изобретения

1. Сульфoadдукт нанокластеров углерода, представляющий собой растворимый в полярных растворителях компонент продукта взаимодействия каменноугольного пека с серной кислотой или его фракцию.
- 5 2. Сульфoadдукт по п.1, где пек представляет собой высокотемпературный каменноугольный пек.
3. Сульфoadдукт по п.1, где полярный растворитель представляет собой воду.
4. Сульфoadдукт по п.1, где серная кислота имеет концентрацию по меньшей мере 60%.
- 10 5. Сульфoadдукт по п.1, где указанная фракция является фракцией с более высоким удельным весом.
6. Сульфoadдукт по п.1, где указанная фракция является фракцией с более низким удельным весом.
7. Способ получения сульфoadдукта нанокластеров углерода, при котором размолотый каменноугольный пек обрабатывают серной кислотой, непрореагировавшую кислоту отмывают, и затем отделяют компонент, растворимый в полярных растворителях.
- 15 8. Способ по п.7, при котором пек размалывают до размера частиц от 0,15 до 1,5 мм, в частности от 0,5 до 1,5 мм.
- 20 9. Способ по п.7, при котором нагревание размолотого пека с серной кислотой осуществляют при температуре 60-90°C.
10. Способ по п.7, где серная кислота имеет концентрацию по меньшей мере 60%.
11. Способ по п.7, при котором отмывание серной кислоты водой осуществляют до достижения pH по меньшей мере 4 – 5 ед.
- 25 12. Способ по п.7, при котором растворимый в полярных растворителях компонент является водорастворимым и спирторастворимым компонентом.
13. Способ по п.7, при котором растворимый в полярных растворителях компонент разделяют на фракции, имеющие разные молекулярные массы.
- 30 14. Способ по п.13, при котором указанное разделение осуществляют методами центрифугирования и (или) методами жидкостной препаративной хроматографии.
15. Сульфoadдукт нанокластеров углерода, полученный способом по п.п.7-14.
16. Применение сульфoadдукта по п.1-6 или 15 в качестве противовирусного средства.
- 35

- 5
17. Применение сульфаддукта по п.1-6 или 15 в качестве модификатора пластификаторов для бетонных смесей.
 18. Применение сульфаддукта по п.1-6 или 15 для низкотемпературной карбонизации в процессах герметизации различных устройств и при подготовке наполнителей композиционных материалов .
 19. Противовирусное средство, представляющее собой сульфаддукт по п.1.
 20. Модификатор пластификаторов бетонных смесей представляющий собой сульфаддукт по п.1.