



(51) МПК
C07C 409/34 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C07C 409/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009121005/04**, **02.06.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.06.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **02.06.2009**

(45) Опубликовано: **27.01.2011** Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 3324040 A**, **06.06.1967**. **SU 1458584 A1**, **15.02.1989**. **JP 7228619 A**, **29.08.1995**. **JP 2001048907 A**, **20.02.2001**. **RU 2232175 C2**, **20.01.2004**. **US 5892128 A1**, **06.04.1999**. **EP 343747 A2**, **29.11.1989**. **US 20060135822 A1**, **22.06.2006**.

Адрес для переписки:

**606016, Нижегородская обл., г.Дзержинск,
 а/я 31, Л.Н. Альтшулер**

(72) Автор(ы):

**Иванов Михаил Георгиевич (RU),
 Ломакин Сергей Сергеевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Закрытое акционерное общество "Полимер-Синтез" (RU)

(54) ОТВЕРДИТЕЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к отвердителям для ненасыщенных полиэфирных смол, а также иных соединений, содержащих двойные связи. Отвердитель представляет собой композицию, содержащую 100 мас.ч. пероксида бензоила, 40-177 мас.ч. эфира фталевой кислоты, 0,6-1,3 мас.ч. полиоксиалкилированных алкилфенолов, 13-97

мас.ч. полиоксиалкилированного двух- или трехатомного спирта со средней молекулярной массой от 1000 до 6000, 1,6-6,0 смеси натриевых солей алкиларилсульфокислот и 33-43 мас.ч. воды. Технический результат - получение стабильных, не расслаивающихся паст в широком диапазоне содержаний перекиси бензоила в пасте. 4 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 409/34 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C07C 409/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009121005/04, 02.06.2009**

(24) Effective date for property rights:
02.06.2009

Priority:

(22) Date of filing: **02.06.2009**

(45) Date of publication: **27.01.2011 Bull. 3**

Mail address:

**606016, Nizhegorodskaja obl., g.Dzerzhinsk, a/ja
31, L.N. Al'tshuler**

(72) Inventor(s):

**Ivanov Mikhail Georgievich (RU),
Lomakin Sergej Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Polimer-
Sintez" (RU)**

(54) POLYMER COMPOSITION HARDENER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to hardeners for unsaturated polyester resins, as well as some other compounds containing double bonds. The hardener is a composition which contains 100 pts. wt benzoyl peroxide, 40-177 pts. wt phthalic ester, 0.6-1.3 pts. wt polyoxyalkylated alkylphenols,

13-97 pts. wt polyoxyalkylated di- or triatomic alcohols with average molecular weight 1000-6000, 1.6-6.0 pts. wt mixture of sodium salts of alkylarylsulphonic acid and 33-43 pts. wt water.

EFFECT: obtaining stable, non-flaking paste with wide range of benzoyl peroxide content.

5 cl, 7 ex, 1 tbl

R U 2 4 1 0 3 7 3 C 1

R U 2 4 1 0 3 7 3 C 1

Изобретение относится к составам композиций на основе пероксида бензоила, используемых для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол, а также иных соединений, содержащих двойные связи, и может быть использовано в химической, горной промышленности, строительстве и других отраслях техники.

Общеизвестно использование пероксида бензоила (ПБ) в качестве инициатора полимеризации (отвердителя) при получении полимеров на основе композиций различных мономеров, преимущественно олефинового ряда (Химическая энциклопедия, т.1, М.: Советская энциклопедия, 1988, с.265). ПБ является твердым веществом, непосредственное дозирование которого в полимеризуемые композиции создает определенные трудности. Кроме того, сухой ПБ является взрывоопасным веществом, чувствительным к трению, удару и нагреву. Для снижения его чувствительности к нему добавляют так называемые флегматизаторы - инертные жидкие или твердые вещества, поскольку при их концентрации 20% и более чувствительность к трению и удару резко снижается.

Технический пероксид бензоила (ГОСТ 14888-78) традиционно содержит в качестве флегматизатора 25-30% воды. Применение воды в этом качестве влечет за собой следующие недостатки при использовании ПБ:

- при хранении ПБ вода стекает в нижнюю часть тары, так что концентрация воды в верхних слоях ПБ может стать менее 20%, что приводит к опасности взрыва;
- при отрицательных температурах окружающей среды вода замерзает, и продукт превращается в монолит, требующий размораживания для последующего использования.

Известны отверждающие композиции в виде смесей, содержащих 35-70% ПБ, воду и добавки для диспергирования ПБ и предотвращения вспенивания (US 4917816, A62D 3/00, 1990; US 5110495, C01B 15/055, 1992). Применение этих композиций возможно только для полимеризуемых систем, допускающих наличие существенных количеств воды в процессе полимеризации. Кроме того, эти композиции, так же, как и технический ПБ, могут замерзать при отрицательных температурах окружающей среды.

Известны различные отверждающие композиции на основе ПБ, содержащие неводные жидкие и/или твердые флегматизаторы (SU 194801, C07C 409/34, 1967; RU 96110418, C07C 409/34, 1998; US 2858280, C08F 4/32, 1958; US 4376218, C07C 179/00, 1983).

Наиболее близким к предложенному является известный отвердитель полимерных композиций, включающий пероксид бензоила, эфир фталевой кислоты, являющийся флегматизатором и пластификатором, полиоксиалкилированный алкилфенол (нонилфенол) в качестве неионогенного поверхностно активного вещества, полидиметилсилоксан в качестве агента, препятствующего вспениванию, тонкодисперсный диоксид кремния и воду (US 3324040, C07C 409/00, 1967).

Известный отвердитель получают в виде пасты, перемешивая влажный пероксид бензоила с эфиром фталевой кислоты и дополнительным количеством воды в течение 2 ч при 55°C, после чего полученную массу отстаивают, декантируют и отжимают избыток воды до ее содержания ≤5%, а затем добавляют при перемешивании остальные ингредиенты.

Получаемая паста обладает относительно невысокой стабильностью (до 30 суток) и высокой вязкостью (240000-300000 сП, или 240-260 Па·с). Высокая вязкость отвердителя препятствует его быстрому равномерному распределению в массе полимеризуемой смеси, а неравномерность распределения отвердителя приводит к

ухудшению свойств получаемого полимера. Кроме того, известный отвердитель содержит абразивный диоксид кремния. Последнее обстоятельство, в результате эрозии вращающихся частей оборудования в процессе приготовления пасты, приводит как к снижению срока службы оборудования, так и к попаданию в пасту частиц металла, которые катализируют разложение ПБ и снижают стабильность отвердителя. Кроме того, известная паста обладает указанной стабильностью лишь при столь высоком содержании ПБ, как 46% и более, и при содержании воды $\leq 5\%$. Последнее обстоятельство требует проведения специальных операций по удалению воды. Вместе с тем, многие направления применения пастообразных отвердителей требуют использования паст с более низким содержанием ПБ, например, от 10%. Наконец, для получения этой пасты необходима длительная обработка компонентов при температуре 55°C, близкой к температуре разложения ПБ (58°C).

Технической задачей, на решение которой направлено данное изобретение, является получение высокостабильного пастообразного отвердителя широкого спектра применения.

Для решения поставленной задачи предложен отвердитель полимерных композиций, включающий пероксид бензоила, эфир фталевой кислоты, полиоксисилкированные алкилфенолы в качестве неионогенного поверхностно активного вещества и воду, отличающийся тем, что он дополнительно содержит в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества, полиоксисилкированный двух- или трехатомный спирт со средней молекулярной массой от 1000 до 6000 и содержит также смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот в качестве анионного поверхностно-активного вещества, при следующем соотношении ингредиентов, мас.ч.:

пероксид бензоила	100
эфир фталевой кислоты	40-177
полиоксисилкированные алкилфенолы	0,6-1,3
полиоксисилкированный двух- или трехатомный спирт	13-97
смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот	1,6-6,0
вода	33-43

В качестве полиалкилированных двух- или трехатомных спиртов могут применяться промышленные продукты, широко известные под маркой «лапрол», например лапрол 1052 и лапрол 2102 (оксиэтилированный гликоль), лапрол 3003 и лапрол 4503 (оксипропилированный глицерин), лапрол 5003 и лапрол 6003 (оксипропилированный глицерин, дополнительно сополимеризованный с окисью этилена).

Для регулирования вязкости отвердителя при различных соотношениях ингредиентов отвердитель может также дополнительно содержать смесь жидких хлорированных углеводов $C_{10}-C_{30}$ с содержанием хлора 45-49% в количестве 9-26 мас.ч. на 100 мас.ч. пероксида бензоила и/или карбонат кальция в качестве твердого наполнителя и в количестве 24-585 мас.ч. на 100 мас.ч. пероксида бензоила.

Техническим результатом изобретения является получение стабильных паст в широком диапазоне содержаний ПБ в пасте - от 10 до 50 мас.%. Получаемые пасты стабильны в течение более 6 месяцев как в отношении безопасных свойств, так и в отношении отсутствия расслаивания и обладают гораздо более низкой вязкостью, чем известная паста (8-45 Па·с). Для их получения нет необходимости в нагревании ПБ, так как процесс получения осуществляется при обычных температурах, и в проведении специальных операций по удалению воды - паста содержит то количество воды, которое первоначально присутствовало в исходном техническом ПБ. Твердый

наполнитель, который может присутствовать в составе пасты - карбонат кальция - мало абразивен.

Получаемый отвердитель с успехом может применяться при отверждении различных полимерных композиций, в частности, в так называемых клеевых ампулах типа СИС, применяемых при анкерowaniu горных пород (А.Г.Саламатин, А.И.Скурвидас. Применение клеевых ампул типа СИС (SIS) при анкерowaniu горных пород. - Уголь, 1997, №2).

Сущность изобретения иллюстрируется приведенными ниже примерами 1-7.

Пример 1. В смеситель помещают 40 мас.ч. дибутилфталата (ДБФ) и при перемешивании добавляют 100 мас.ч. технического ПБ (содержание воды 25%), 2,4 мас.ч. смеси натриевых солей алкиларилсульфокислот (сульфанола по ТУ 2383-014-49798713-00) и 0,2 мас.ч. красителя красного 5С по ТУ 6-36-5800146-588-89.

Полученную суспензию перемешивают в течение 1 часа, добавляют 23,2 мас.ч. оксипропилированного глицерина со средней молекулярной массой 4500 (лапрол 4503, ТУ 2226-016-10488057-94) и 1,0 мас.ч. неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-10 (смесь полиоксиалкилированных алкилфенолов, ГОСТ 8433-81). Смесь перемешивают в течение 0,5 ч и перемещают в сухую чистую тару. Полученный отвердитель содержит 50% ПБ, 16,6% воды и представляет собой пасту с вязкостью 45 Па·с, стабильную в течение не менее 6 месяцев. Отвердитель удовлетворяет требованиям потребителей. Состав и свойства отвердителя по этому и последующим примерам приведены в таблице.

Пример 2. Отвердитель получают аналогично примеру 1 с тем отличием, что к суспензии дополнительно добавляют 9,2 мас.ч. смеси жидких хлорированных парафинов С₁₀-С₃₀, содержащей 45-49% хлора (ХП-470, ТУ 2493-339-05763458-2003), и изменяют количества ингредиентов.

Примеры 3-5. Отвердитель получают аналогично примеру 1 с тем отличием, что к смеси ингредиентов после перемешивания в течение 0,5 ч по частям добавляют определенное количество карбоната кальция (мела марки ММС-2 по ТУ 5743-004-74418718-2008 или МК-60 по ТУ 5743-001-50984326-2007) и по окончании добавления перемешивают еще в течение 1-1,5 ч, а также изменяют количества ингредиентов.

Примеры 6-7. Отвердитель получают аналогично примеру 2 с тем отличием, что к смеси ингредиентов после перемешивания в течение 0,5 ч по частям добавляют определенное количество карбоната кальция (мела марки ММС-2 по ТУ 5743-004-74418718-2008 или МК-60 по ТУ 5743-001-50984326-2007) и по окончании добавления перемешивают еще в течение 1-1,5 ч, а также изменяют количества ингредиентов.

Таблица							
Состав и свойства отвердителя							
Показатель	Пример						
	1	2	3	4	5	6	7
Состав отвердителя, мас.ч.							
ПБ	100	100	100	100	100	100	100
Эфир фталевой кислоты ¹	ДБФ	ДБФ	ДБФ	ДОФ	ДБФ	ДБФ	ДБФ
	40,0	40,0	54,9	51,0	177,0	89,2	52,4
Полиоксиалкилированные алкилфенолы (ОП-10)	1,0	1,0	1,2	1,3	1,0	0,6	0,8
Полиоксиалкилированный многоатомный спирт (лапрол)	23,2	14,0	32,4	44,7	97,0	13,6	17,3
	лапрол						
	4503	4503	3003	2102	6003	5003	5003

Смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот (сульфанол)	2,4	2,6	2,5	2,7	6,0	2,3	1,6
Вода	33,2	33,2	33,4	33,3	42,8	33,0	33,5
Смесь жидких хлорированных углеводов (ХП-470)	-	9,2	-	-	-	17,0	26,0
Карбонат кальция (мел)	-	-	24,2	100,0	585,0	312,5	161,8
Краситель	0,2	-	0,2	0,3	1,0	0,6	0,4
Свойства							
Массовая доля ПБ, %	50,0	50,0	40,1	30,0	10,0	17,4	25,4
Массовая доля воды, %	16,6	16,6	13,4	10,0	4,2	5,8	8,5
Вязкость при 25°C, Па·с	45	39	8	12	20	12	18
Стабильность, сутки	>180	>180	>180	>180	>180	>180	>180
¹ ДБФ - дибутилфталат; ДОФ - бис-(2-этилгексил)-фталат(диоктилфталат)							

15

Формула изобретения

1. Отвердитель полимерных композиций, включающий пероксид бензоила, эфир фталевой кислоты, полиоксиалкилированные алкилфенолы в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества и воду, отличающийся тем, что он дополнительно содержит в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества полиоксиалкилированный двух- или трехатомный спирт со средней молекулярной массой от 1000 до 6000 и содержит также смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот в качестве анионного поверхностно-активного вещества при следующем соотношении ингредиентов, мас.ч.:

25

пероксид бензоила	100
эфир фталевой кислоты	40-177
полиоксиалкилированные алкилфенолы	0,6-1,3
полиоксиалкилированный двух- или трехатомный спирт	13-97
смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот	1,6-6,0
вода	33-43

30

2. Отвердитель полимерных композиций по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит смесь жидких хлорированных углеводов $C_{10}-C_{30}$ с содержанием хлора 45-49% в количестве 9-26 мас.ч. на 100 мас.ч. пероксида бензоила.

35

3. Отвердитель полимерных композиций по п.1 или 2, отличающийся тем, что он дополнительно содержит в качестве твердого наполнителя карбонат кальция в количестве 24-585 мас.ч. на 100 мас.ч. пероксида бензоила.

40

4. Отвердитель полимерных композиций по п.1 или 2, отличающийся тем, что он дополнительно содержит краситель в количестве 0,2-1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. пероксида бензоила.

45

5. Отвердитель полимерных композиций по п.3, отличающийся тем, что он дополнительно содержит краситель в количестве 0,2-1,0 мас.ч. на 100 мас.ч. пероксида бензоила.

50