### РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



#### (19)(11)

**2 634 015**<sup>(13)</sup> **C2** 

(51) MIIK CO8L 67/06 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01) F16L 9/12 (2006.01)

#### ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016105547, 18.02.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 18.02.2016

Дата регистрации: 23.10.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.02.2016

(43) Дата публикации заявки: 23.08.2017 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 23.10.2017 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

170039, г. Тверь, ул. П. Савельевой, 45, АО "ТВЕРЬСТЕКЛОПЛАСТИК", для Поляковой (72) Автор(ы):

Косолапов Алексей Федорович (RU), Натрусов Владимир Иванович (RU), Баль Марина Богдановна (RU), Селезнев Вячеслав Александрович (RU), Иванова Анна Константиновна (RU), Савин Виктор Васильевич (RU), Красильникова Вера Витальевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ТВЕРЬСТЕКЛОПЛАСТИК" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2009312485 A1, 17.12.2009. SU 1237683 A1, 15.06.1986. CN 103059532 A, 24.04.2013. US 6034155 A, 07.03.2000.

ത

ယ

4

C

(54) Композиция на основе полиэфирных смол для производства стеклопластиковых труб и емкостей

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерной промышленности и может быть использовано при производстве стеклопластиковых труб и емкостей, используемых хлорной промышленности. Композиция содержит компоненты при следующем соотношении, мас.ч.: ненасыщенную полиэфирную смолу (100), стирол (10-15), ускоритель нафтенат кобальта (7-10), снижающий усадку наполнитель порошкообразный малозольный высокодисперсный графит (10-30),инициирующую систему отверждения гидроперекись изопропилбензола (4,4-6,3) и перекись метилэтилкетона (50%-ный раствор в стироле) (3,0-4,5). Обеспечивается повышение стойкости стеклопластиковых труб и емкостей к воздействию хлорных сред и увеличение срока их эксплуатации. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр.

ဖ

#### **RUSSIAN FEDERATION**



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RII** (11)

2

**2 634 015**<sup>(13)</sup> **C2** 

(51) Int. Cl. C08L 67/06 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01) F16L 9/12 (2006.01)

#### (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2016105547, 18.02.2016

(24) Effective date for property rights:

18.02.2016

Registration date: 23.10.2017

Priority:

(22) Date of filing: 18.02.2016

(43) Application published: 23.08.2017 Bull. № 24

(45) Date of publication: 23.10.2017 Bull. № 30

Mail address:

170039, g. Tver, ul. P. Savelevoj, 45, AO "TVERSTEKLOPLASTIK", dlya Polyakovoj N.E

(72) Inventor(s):

Kosolapov Aleksej Fedorovich (RU), Natrusov Vladimir Ivanovich (RU), Bal Marina Bogdanovna (RU), Seleznev Vyacheslav Aleksandrovich (RU), Ivanova Anna Konstantinovna (RU), Savin Viktor Vasilevich (RU), Krasilnikova Vera Vitalevna (RU)

(73) Proprietor(s):

AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "TVERSTEKLOPLASTIK" (RU)

# $(54)\,$ COMPOSITION BASED ON POLYESTER RESINS FOR PRODUCTION OF FIBERGLASS PIPES AND TANKS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition contains the components at the following ratio, wt %: unsaturated polyester resin (100), styrene (10-15), cobalt naphthenate accelerator (7-10), the reducing shrinkage filler powder low-ash fine-grained graphite (10-30), initiating the curing system of isopropylbenzene

hydroperoxide (4.4-6.3) and methyl ethyl ketone peroxide (50% solution in styrene) (3.0-4.5).

4

S

EFFECT: increase of the fiberglass pipes resistance and tanks to the influence of chlorine media and increase of its operation period.

2 cl, 1 tbl, 4 ex

S C

2634015

つ と Изобретение относится к получению композиции на основе полиэфирных смол, которая может применяться в качестве связующего при производстве стеклопластиковых труб и емкостей, получаемых методом намотки и применяемых для хранения и транспортировки хлорных сред, а именно влажного хлора и рассола NaCl при температуре до 95°C.

Изобретение может быть использовано в хлорной промышленности.

В настоящее время в отечественной хлорной промышленности наблюдается острая нехватка изделий из доступных коррозионностойких материалов, в частности в трубах для транспортировки влажного хлора, рассола NaCl и других химически агрессивных сред при температуре до  $95^{\circ}$ C.

В зарубежной практике для транспортировки хлорных сред широко применяются трубы из полиэфирных стеклопластиков.

Наиболее широкое применение в производстве коррозионностойких стеклопластиков находят специальные типы полиэфирных смол, которые отличаются повышенной химической стойкостью, технологичностью и более низкой стоимостью, по сравнению с эпоксидными смолами.

Важнейшим недостатком композиций на основе ненасыщенных полиэфирных смол является нестабильность технологических характеристик, прежде всего, усадки, которая достигает 6-9%, и связанное с этим повышенное трещинообразование, как основной канал стока внутренних напряжений.

Для устранения этого и других недостатков, а также придания дополнительных свойств композициям на основе ненасыщенных полиэфирных смол их модифицируют.

Известна химстойкая композиция на основе ненасыщенного полиэфира, химически модифицированного термореактивным полиорганосилоксаном (патент Австралии №583097, кл. С 08, G 81/00, C08L 67/04, 1989 г.).

Известна формовочная композиция (заявка Японии 5466892, кл. C08L 67/06, опубл. 1979 г.), компонентами которой являются ненасыщенный полиэфир с температурой размягчения более 50°С, полученный поликонденсацией алифатических гликолей, малеинового ангидрида и изофталевой кислоты, эпоксидная смола бисфенольного типа в сочетании с аминными отвердителями или фталевым ангидридом. Сшивающими агентами для ненасыщенной полиэфирной смолы служат диаллилфталат или его олигомер, винильные мономеры (стирол, хлорстирол, винилтолуол, метилметакрилат, акриламид и его производные). Инициатором отверждения являются перекиси, главным образом, перекись дикумила.

Известна полиэфирная композиция, включающая, мас.%: полиэтилентерефталат - 10,0-92,5, диметилфталат и/или диэтилфталат - 4,5-87,0, сополимер этилена с винилацетатом - 1,5-12,0, гидрохинон - 0,1-0,8, термостабилизатор - 0,2-2,5 и тальк или базальт в качестве наполнителя - 0,5-12,5 (пат. РФ №2381243, кл. C08L 67/00, C08L 29/10, C09D 167/02, Бюл. №28, 10.10. 2009 г.).

35

40

Известен состав, включающий раствор ненасыщенных полиэфирных смол в мономере ненасыщенного эфира и спиртовой раствор резольной фенольно-формальдегидной смолы (пат. РФ №2005742, кл. C08J 5/24, C08L 67/06, C08L 61/101991 г.).

Основными недостатками всех вышеуказанных композиций являются сравнительно низкая гидростабильность и низкая стойкость к действию влажного хлора и рассола NaCl при температуре до  $95^{\circ}$ C.

Известна композиция, содержащая ненасыщенную полиэфирную смолу, инициатор отверждения на основе перекиси метилэтилкетона в сочетании с ускорителем нафтенат кобальта, наполнитель и модифицирующую добавку на основе смеси порошкообразного

полиэтилена и полиорганосилоксана, количество которых в композиции соответственно равно 7-20% и 2-15% (авт. свид. СССР 1237683, кл. СО8L 67/06, опубл. 30.11.84).

Известна также композиция на основе полиэфирных смол (см. публ. US 2009312485 A1, опубл. 17.12. 2009 г.), которая выбрана в качестве ближайшего аналога заявляемого технического решения. Данная композиция содержит ненасыщенную полиэфирную смолу, стирол, инициатор отверждения, нафтенат кобальта и наполнитель.

Основным недостатком композиций как на основе ненасыщенных полиэфирных смол является их значительная усадка при отверждении и связанное с этим повышенное трещинообразование, как основной канал стока внутренних напряжений, при этом для уменьшения эффекта усадки и увеличения химической стойкости необходимы высокие концентрации добавок, однако, введение твердых или жидких компонентов - наполнителей в больших количествах приводит к ухудшению физико-механических свойств, особенно снижаются прочность на изгиб и разрыв, что технологически ограничивает возможность использования известных композиций в качестве связующего для изготовления стеклопластиковых труб и емкостей методом намотки и применяемых для хранения и транспортировки хлорных сред, а именно влажного хлора и рассола NaCl при температуре до 95°C.

Техническим результатом, достигаемым при осуществлении заявленного изобретения, является повышение стойкости стеклопластиковых труб и емкостей, изготовленных методом намотки с применением заявляемой композиции, к воздействию хлорных сред, а именно влажного хлора и рассола NaCl при температуре до 95°C, что увеличивает срок их эксплуатации.

Для решения поставленной технический задачи предложена композиция, содержащая ненасыщенную полиэфирную смолу, стирол, инициатор отверждения, нафтенат кобальта и наполнитель, при этом в качестве наполнителя используют порошкообразный малозольный высокодисперсный графит, в качестве инициирующей системы отверждения используют гидроперекись изопропилбензола и перекись метилэтилкетона (50%-ный раствор в стироле) при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

30	смола полиэфирная	100
50	порошкообразный малозольный	
	высокодисперсный графит	10-30
	стирол	10-15
	нафтенат кобальта	7-10
	гидроперекись изопропилбензола	4,4-6,3
25	перекись метилэтилкетона (50%-ный раствор в стироле)	3,0-4,5

Согласно изобретению в качестве порошкообразного малозольного высокодисперсного графита используют химически инертный к агрессивной среде коллоидно-графитовый препарат С-1.

При реализации изобретения использование в составе композиции химически инертного к агрессивной среде наполнителя на основе порошкообразного малозольного высокодисперсного графита увеличивается химическая стойкость композиции, благодаря снижению мольного объемного содержания полимера, и значительно снижается усадка.

Сущность изобретения поясняется примерами.

Пример 1.

45

В реактор-смеситель, снабженный мешалкой, загружают полиэфирную смолу (марка ПН-15), стирол, ускоритель нафтенат кобальта (НК-1) и перемешивают в течение (10±2) мин с момента загрузки. Далее продолжая перемешивание, производят загрузку малыми дозами коллоидно-графитового препарата С-1 и продолжают перемешивание в течение

(85±5) мин. Приготовленный таким образом продукт выгружается в герметично закрывающиеся емкости.

Перед использованием в полученный по примеру 1 продукт добавляют инициаторы отверждения из расчета: на 100 мас.ч. смолы 2 мас.ч. перекиси метилэтилкетона и 3 мас.ч. гидроперекиси изопропилбензола (Гипериз).

Для определения химстойкости образцы отвержденных составов вырезали из пленок, полученных методом свободной заливки в открытые формы.

Примеры 2-4 осуществляют аналогично примеру 1 с изменением соотношения компонентов. Состав, физико-механические свойства и результаты испытаний в хлорных средах при 95°С композиций по примерам 1-4 представлены в таблице 1.

Прочность при изгибе определяли согласно ГОСТ 4648-2014.

Свойства заявленной композиции представлены в таблице 1.

Таблица 1

15	Наименование компонентов	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
	Состав:				
	Смола полиэфирная марка ПН-15	100	100	100	100
	Коллоидно-графитовый препарат С-1	10	15	20	30
20	Стирол	10	10	15	15
	Ускоритель НК-1	7	8	10	9
	Гипериз (гидроперекись изопропилбензола)	3	3	3	3
	Перекись метилэтилкетона	2	2	2	2
25	Коэффициент сохранения прочности при изгибе после 1 месяца экспозиции в среде влажного хлора при 95 °C, %	55,8	57,0	60,0	58,6
	Коэффициент сохранения прочности при изгибе после 1 месяца экспозиции в рассоле хлористого натрия при 95 °C, %	87,8	93,6	98,0	94,7

30 Как видно из таблицы, предлагаемая композиция обладает высокими эксплуатационными свойствами.

Совокупность достигнутых показателей полиэфирной композиции позволяют использовать ее в качестве связующего при производстве стеклопластиковых труб и емкостей, получаемых методом намотки и применяемых для хранения и транспортировки хлорных сред, а именно влажного хлора и рассола NaCl при температуре до 95°C.

## (57) Формула изобретения

1. Композиция на основе полиэфирных смол для производства стеклопластиковых труб и емкостей, содержащая ненасыщенную полиэфирную смолу, стирол, инициатор отверждения, нафтенат кобальта и наполнитель, при этом в качестве наполнителя используют порошкообразный малозольный высокодисперсный графит, в качестве инициирующей системы отверждения используют гидроперекись изопропилбензола и перекись метилэтилкетона (50%-ный раствор в стироле) при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

 смола полиэфирная
 100

 порошкообразный малозольный
 10-30

 высокодисперсный графит
 10-30

## RU 2 634 015 C2

стирол	10-15
нафтенат кобальта	7-10
гидроперекись изопропилбензола	4,4-6,3
перекись метилэтилкетона (50%-ный раствор в стироле)	3,0-4,5

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве порошкообразного малозольного высокодисперсного графита используют химически инертный к агрессивной среде коллоидно-графитовый препарат С-1.

Стр.: 6