

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА , ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
05 апреля 2018 (05.04.2018)



(10) Номер международной публикации
WO 2018/063030 A 1

(51) Международная патентная классификация :
C08G 83/00 (2006.01) *C07F 9/40* (2006.01)
C07F 9/12 (2006.01)

(21) Номер международной заявки : PCT/RU20 17/000693

(22) Дата международной подачи :
21 сентября 2017 (21.09.2017)

(25) Язык подачи : Русский

(26) Язык публикации : Русский

(30) Данные о приоритете :
2016138335 27 сентября 2016 (27.09.2016) RU

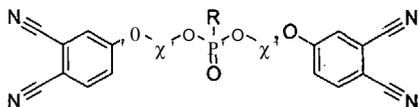
(71) Заявитель : ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБ-
ЩЕСТВО "ИНСТИТУТ НОВЫХ УГЛЕРОД -
НЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ " (ЗАО

"ИНУМИТ ") (CLOSED JOINT STOC COMPANY
"INSTITUTE OF NEW CARBON MATERIALS AND
TECHNOLOGIES" (CJSC "INCMAT")) [RU/RU]; Пе-
нинские горы , 1/1 1, Москва , 119991, Moscow (RU).

(72) Изобретатели : БУЛГАКОВ , Борис Анатольевич
(**BULGAKOV, Boris Anatol'evich**); ул. Большая Чер-
мушкинская , 14/2-60, Москва , 117447, Moscow (RU).
БАБКИН , Александр Владимирович (**BABKIN,
Aleksandr Vladimirovich**); ул. Добролюбова , 18-3 1,
Коломна , Московская обл., 14041 1, Kolomna (RU).
СУЛИМОВ , Артем Витальевич (**SULIMOV, Artem
Vital'evich**); ул. Ухтомского , 17-12, Уфа , респ . Баш-
кортостан , 450014, Ufa (RU). МАЛАХО , Артем Пет-
рович (**MALAKHO, Artem Petrovich**); ул. Профсоюз -
ная , 130- 100, Москва , 117324, Moscow (RU). КЕрМАН,
Алексей Валерьевич (**KEPMAN, Aleksej Valer'evich**);

(54) Title: A PHTHALONITRILE MONOMER MODIFIED BY ORGANOPHOSPHATE FRAGMENTS, A METHOD FOR OB-
TAINING SAME, A BINDER BASED THEREON, AND A PREPREG

(54) Название изобретения : МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ МОНОМЕР
ФТАЛОНИТРИЛА , СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ , СВЯЗУЮЩЕЕ НА ЕГО ОСНОВЕ И ПРЕПРЕГ



(57) Abstract: The invention relates to the field of organic chemistry, and more particularly to a method for producing modified phthalonitriles which contain organophosphate fragments and for producing binders based thereon and products obtained therewith, and can be used in various technical fields, particularly aircraft manufacture and automotive manufacture, for producing polymer composite materials. The invention makes it possible to obtain a phthalonitrile monomer with organophosphate fragments from simpler and cheaper reagents in the form of individual substances, which simplifies the synthesis process and provides a reduction in the glass transition temperature of the monomers and an increase in the thermal oxidative stability of the cured polymers. The claimed phthalonitrile monomer modified with organophosphate fragments is characterized by general formula (I), where R is a radical selected from the group consisting of aryl, alkyl, aryloxy, or alkyloxy substituents; and X is a bivalent aryl substituent selected from the group consisting of phenylenes and naphthalenes. A method for preparing said monomer, a binder, and a prepreg are also disclosed.

(57) Реферат : Изобретение относится к области органической химии , в частности к способу получения модифицированных фталонитрилов , содержащих фосфорорганические фрагменты , связующих на их основе , а также продуктов , полученных с их использованием и может быть использовано в различных областях техники , в частности , в авиастроении и автомобилестроении , для производства полимерных композиционных материалов . Изобретение позволяет получить мономер фталонитрил с фосфорорганическими фрагментами из более простых и дешевых реагентов в виде индивидуальных веществ , что упрощает технологию синтеза , а также обеспечивает снижение температуры стеклования мономеров и увеличение термоокислительной



WO 2018/063030 A1

Открытое ш., 24/2-15, Москва, 107143, Moscow (RU).
АВДЕЕВ, Виктор Васильевич (AVDEEV, Viktor Vasil'evich); просп. Вернадского, 92-1 14, Москва, 117777, Moscow (RU).

(74) Агент: НОСЫРЕВА, Елена Львовна и др. (NOSYREVA, Elena Lvovna et al); ЗАО "ИНМУИТ", а/я 43, Москва, 119234, Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): АЕ, АG, АL, АM, АO, АТ, АU, АZ, ВА, ВВ, ВG, ВH, ВN, ВR, ВW, ВY, ВZ, СA, СH, СL, СN, СO, СR, СU, СZ, DЕ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EС, EЕ, EГ, EС, FІ, GВ, GД, GЕ, GН, GМ, GТ, HН, HR, HU, ІD, ІL, ІN, ІR, ІS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

стабильности отвержденныхсчвч полимеров. Модифицированный фосфорорганическими фрагментами мономер фталонитрила характеризуется общей формулой (I) где R -радикал, выбранный из группы, включающей арил, алкил, арилокси или алкилокси заместители; - X - двухвалентный арильный заместитель, выбранный из группы, включающей фенилены и нафтилены. В патенте также раскрываются способ изготовления данного мономера, связующее и препрег.

5

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ МОНОМЕР
ФТАЛОНИТРИЛА, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, СВЯЗУЮЩЕЕ НА ЕГО ОСНОВЕ И ПРЕПРЕГ

10

Изобретение относится к области органической химии, в частности к способу
получения модифицированных фталонитрилов, содержащих фосфорорганические
фрагменты, связующих на их основе, а также продуктов, полученных с их
использованием и может быть использовано в различных областях техники, в
частности, в авиастроении и автомобилестроении, для производства полимерных
композиционных материалов.

15

Предшествующий уровень техники.

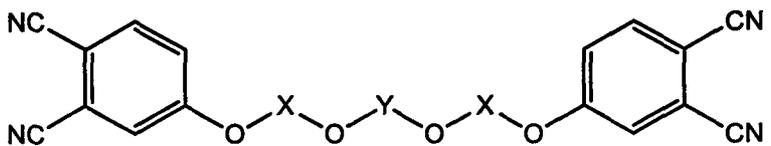
20

Полимеры на основе фталонитрилов характеризуются высокими физическими
свойствами и являются привлекательными в качестве матриц для композиционных
материалов. Однако фталонитрильные мономеры обладают повышенной
температурой плавления /стеклования, что не позволяет получать ПКМ (полимерные
композиционные материалы) экономически эффективными методами, такими как
RTM и вакуумная инфузия...

Для устранения этих недостатков фталонитрильные мономеры подвергают
модифицированию.

25

Так в патенте RU2580927 (ЗАО "ИНУМиТ") раскрывается фталонитрильный
мономер, модифицированный кремнийорганическими фрагментами -O-SiR₂-O-
группы:



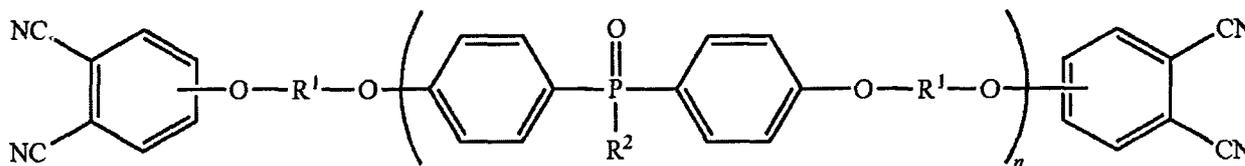
Введение этих фрагментов существенно увеличивает подвижность молекулы фталонитрила, что, с одной стороны, приводит к снижению температуры стеклования целевых мономеров, а с другой - не приводит к падению термической стабильности полимеров на их основе.

Мономер фталонитрила изготавливают следующим образом: сначала получают гидроксилсодержащий фталонитрил, а затем упомянутый гидроксилсодержащий фталонитрил в безводном апротонном растворителе подвергают взаимодействию с дихлорсиланом в присутствии основания с последующим извлечением из продуктов взаимодействия целевого продукта в виде модифицированного кремний органическими фрагментами мономерного фталонитрила.

В вышеупомянутом патенте также раскрывается связующее на основе данного модифицированного фталонитрила и препрег.

Мономер фталонитрила в соответствии с данным патентом обладает низкой температурой стеклования (до 30° C), а, следовательно, способен перерабатываться в достаточно широком интервале температур, образуя после отверждения полимер, температура разупрочнения которого составляет от 413 до 434 °C.

Наиболее близким техническим решением к предложенному является фталонитрил, модифицированный фосфорорганическими фрагментами (US2011263775, KELLER TEDDY M [US])



Синтез таких олигомеров включает реакцию бис (4-фторфенил) оксид фенилфосфина, бис (4-фторфенил) оксид метилфосфина или их смеси с избытком

ароматического диола в присутствии карбоната щелочного металла с образованием олигомера фталонитрила .

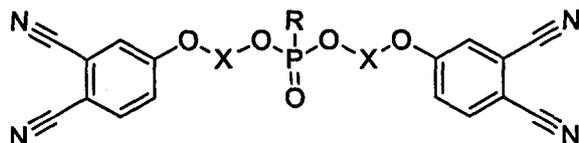
5 Синтез подразумевает использование дорогостоящего реагента - бис(4-фторфенил)фенилфосфин оксида , а также сомономеров - бисфенола А или резорцина (на схеме позиция R1). При этом в ходе реакции происходит выделение воды , которую необходимо удалять из реакционной смеси .

10 Главным и основным недостатком этого подхода является сложный синтез олигомеров , включающий несколько стадий , и приводящий к образованию смеси продуктов различного химического состава . Из-за этого плавление таких олигомеров происходит в интервале температур (а не в точке) , а полученный расплав достигает минимальных значений вязкости при температурах , сильно превышающих температуру стеклования смеси .

15 Авторы известного патента приводят следующие свойства : фталонитрил с фосфиновыми фрагментами может выдерживать непрерывные высокие температуры от 300 до 375 °С в окислительных средах , таких как воздух , в течение длительных периодов без разупрочнения , температура плавления фталонитрила составляет от 50 до 100 °С , а полимеризация может происходить при температуре более 200 °С.

20 Задачей изобретения является получение мономера фталонитрила с фосфорорганическими фрагментами из более простых и дешёвых реагентов , получение мономеров в виде индивидуальных веществ , что упрощает технологию синтеза , снижение температуры стеклования мономеров и увеличение термоокислительной стабильности отверждённых полимеров .

25 Поставленная задача решается модифицированным фосфорорганическими фрагментами мономером фталонитрила с общей формулой



где **R** - радикал , выбранный из группы , включающей арил , алкил , арилокси или алкилокси заместители ;

5 **X** - двухвалентный арильный заместитель , выбранный из группы , включающей фенилены и нафтилены .

Мономер фталонитрила по п. 1, характеризующийся тем , что в качестве **R**, содержит радикал выбранный из группы , включающей OCH_3 , OC_6H_5 , OC_{10}H_7 , C_6H_5 ,

10 Способ получения модифицированного фосфорорганическими фрагментами мономера фталонитрила в соответствии с п. 1 формулы , характеризующийся тем , что осуществляют реакционное взаимодействие , по меньшей мере , одного гидроксилсодержащего фталонитрила и фосфорсодержащего вещества , выбранного из группы , включающей алкил —или арилфосфорную кислоту , алкил -или арилфосфористую кислоту , дихлорангидрид алкил - или арилфосфорной кислоты и дихлорангидрид алкил -или арилфосфористой кислоты с последующим извлечением

15 из продуктов реакционного взаимодействия целевого продукта в виде модифицированного фосфорорганическими фрагментами мономера фталонитрила .

В частных воплощениях изобретения поставленная задача решается способом , в котором в качестве гидроксилсодержащего фталонитрила используют фталонитрил , выбранный из группы , включающей (4-(2-гидроксифенокси)фталонитрил , 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил и 4-(4-гидроксифенокси)фталонитрил).

20

Перед реакционным взаимодействием упомянутый гидроксилсодержащий фталонитрил , смешивают с приемлемым растворителем .

Реакционное взаимодействие может быть осуществлено в присутствии основания .

25 В частных воплощениях изобретения извлечение целевого продукта осуществляют путём последовательно проводимых фильтрации продуктов реакционного взаимодействия с получением фильтрата , последующего упаривания

фильтрата, растворения продукта упаривания, промывки раствора водой и выделения из него целевого продукта.

5 Поставленная задача также решается связующим, которое включает вышеописанный модифицированный фосфорорганическими фрагментами мономер фталонитрила и ароматический диамин в качестве инициатора полимеризации.

Содержание ароматического диамина может достигать до 20 масс. %.

10 В частных воплощениях данного изобретения связующее может быть использовано в качестве связующего для получения полимерных композиционных материалов по инфузионным технологиям.

Поставленная задача также решается препрегом, который выполнен из связующего и армирующего элемента.

15 В качестве армирующего элемента препрег может содержать элемент, выбранный из группы, включающей углеродные направленные ленты, углеродные ткани, стеклоткани, стеклянные однонаправленные ленты, углеродные рубленые волокна, стеклянные рубленые волокна.

Сущность изобретения состоит в следующем.

20 Введение фосфорорганических фрагментов в соответствии с изобретением не только приводит к снижению температуры стеклования целевых продуктов за счёт гибкости фосфатных и фосфонатных фрагментов, но также приводит к улучшению термоокислительной стабильности полимеров на основе модифицированных фосфорорганическими фрагментами фталонитрилов.

Предложенный мономер фталонитрила с фосфорорганическими фрагментами получают в соответствии со следующими реакциями, протекающими по схемам 1 и 2:

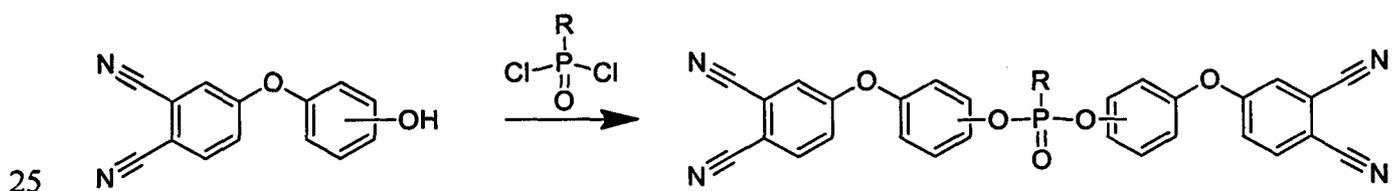


Схема 1

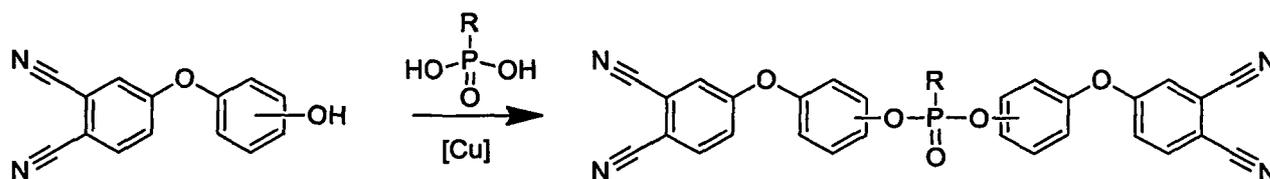


Схема 2

5

Гидроксифеноксифталонитрил (полученный из 4-нитрофталонитрила и одного из трех дигидроксibenзолов) реагирует с производным фосфорной или фосфористой кислоты, в роли которого может выступать:

- 1) дихлорангидрид арил-фосфорной кислоты, дихлорангидрид алкилфосфорной кислоты, дихлорангидрид арил-фосфористой кислоты, дихлорангидрид алкил-фосфористой кислоты (Схема 1);
- 2) алкил- или арилфосфорная кислота, алкил- или арилфосфористая кислота (Схема 2).

В результате проведения реакции, модифицированный фосфорорганическими фталонитрил содержит эфиры фосфорной или фосфористой кислоты, в то время как в известном техническом решении US2011263775, где речь идет о получении фталонитрила (олигомера), также модифицированного фосфорсодержащими фрагментами, фосфор вводится в виде производного трифенилфосфинооксида, то есть связь с фталонитрильными группами и фосфором осуществляется через C-P, и степень окисления фосфора в описанных соединениях равна (-1).

20

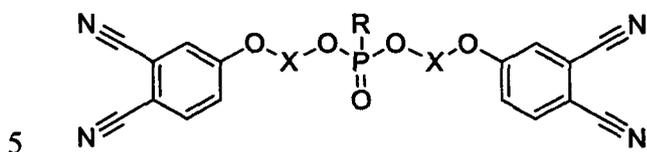
В нашем случае связь осуществляется через образование эфиров фосфорной или фосфористой кислоты, то есть O-P связи, то есть фосфор находится в степени окисления +5 или +3 соответственно.

Другое принципиальное отличие от известного фталонитрила состоит в том, что мы согласно схемам 1 и 2 получаем индивидуальное вещество, в то время как в US2011263775 получают смесь олигомеров

25

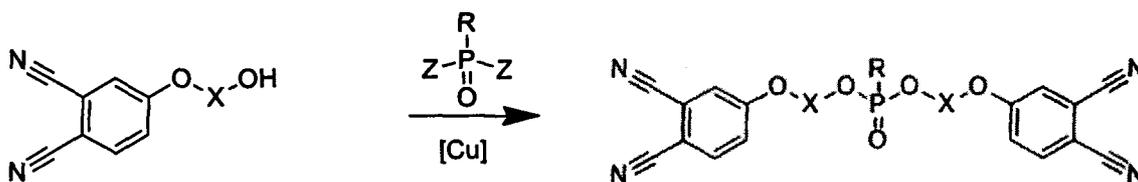
Изобретение осуществляется следующим образом.

Была синтезирована серия фталонтрильных мономеров, содержащих различные фосфорорганические фрагменты.



где R = арил, алкил, арилокси или алкилокси заместители, например: OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₆H₅, OC₁₀H₇, CH₃, C₂H₅, с₃н₃, C₆H₅, СюН₇, а заместитель X представляет собой двухвалентный арильный заместитель, выбранный из фениленов или нафтиленов, например 1,2-фенилен, 1,3-фенилен, 1,4-фенилен, нафтилен.

10 Для этого проводили реакцию между гидроксилсодержащими фталонитрилами и фосфорсодержащими веществами, например, дихлорангидридами фосфорсодержащих кислот.



15 где X- арильный или алкильный двухвалентный фрагмент, Z- галоген или гидроксил.

20 В качестве гидроксилсодержащих фталонитрилов могут быть использованы любые гидроксилсодержащие фталонитрилы, например, такие, как 4-гидроксифталонитрил; 4-(2-гидроксифенокси)фталонитрил; 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил; 4-(4-гидроксифенокси)фталонитрил; 4-((6-гидроксинафталин-2-ил)окси)фталонитрил; 4-((5-гидроксинафталин-1-ил)окси)фталонитрил; 4-(4-(1,1,1,3,3,3-гесафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)фенокси)фталонитрил; 4-(4-(гидроксиметил)фенокси)фталонитрил; 4-(3-

(гидроксиметил)фенокси)фталонитрил ; 4-(2-(гидроксиметил)фенокси)фталонитрил .
Данный список не является исчерпывающим .

Здесь важен не столько состав гидроксилсодержащего фталонитрила как
5 таковой , а наличие в нем гидроксильного соединения , которое в процессе реакции и
позволяет получить О-Р-О мостик связи , за счёт которого происходит снижение
температуры стеклования мономера , а также увеличивается термоокислительная
стабильность полимера на его основе ..

При этом гидроксилсодержащие фталонитрилы для синтеза фосфорсодержащих
10 мономеров могут быть приобретены законным способом или синтезированы согласно
опубликованным методикам , например , 4-(2-гидроксифенокси)фталонитрил может
быть синтезирован в соответствии с методикой , описанной в статье [D. Gonzalez-
Rodriguez, E. Carbonell, C. A. Castellanos, D. M. Guldí, T. Torres. //J. AM. CHEM. SOC. 2010,
132, 16488-16500], 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил - в соответствии с методикой
15 из [Lyubimtsev, A.; Vagin, S.; Syrbu, S.; Hanack, M. // Eur. J. Org. Chem. 2007, 2007 (12),
2000-2005], а получение 4-(4-гидроксифенокси)фталонитрила раскрыто в статье [O.
Tsaryova, A. Semioshkin, D. Wohrle, V. I. Bregadze // J. Porphyr Phthalocyanines 2005
09:04, 268-274].

В частных воплощениях изобретения были использованы именно эти
20 доступные и технологичные гидроксилсодержащие фталонитрилы : (4-(2-
гидроксифенокси)фталонитрил , 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил и 4-(4-
гидроксифенокси)фталонитрил) , что позволило снизить стоимость процесса .

В качестве фосфорсодержащих веществ , как указывалось выше , также может
быть использован широкий спектр веществ , таких как дихлорангидриды алкил —или
25 арилфосфорной кислоты и дихлорангидриды алкил -или арилфосфористой кислоты
(схема 1).

Кроме того, реакция образования может проходить непосредственно с самими этими кислотами: алкил- или арилфосфорной кислотой, алкил- или арилфосфористой кислотой (схема 2).

5 Гидроксилсодержащие мономеры фталонитрила перед осуществлением реакции растворяли, что обеспечивало лучшее взаимодействие гидроксилсодержащих фталонитрилов с фосфорсодержащими веществами. Для растворения гидроксилсодержащих мономеров фталонитрила могут быть использованы любые приемлемые растворители, например, такие как хлористый метилен, хлороформ, бензол, толуол, ксилол, хлорбензол, диметилформамид, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран, диоксан, ацетонитрил, ацетон, диэтиловый эфир, дибутиловый эфир и др.

10 Реакция между гидроксилсодержащими фталонитрилами и дихлорангидридами фосфорсодержащих кислот может протекать как без основания, так и в присутствии оснований: триэтиламина, этилендиамина, анилина, диаминобензолов, пиридина, хинолина, diazobicyclooctana, diazobicycloundecena, карбонатов натрия, калия, кальция, стронция.

15 Реакция между гидроксилсодержащими фталонитрилами и фосфорсодержащими кислотами протекает в присутствии медных катализаторов, таких как CuCl, CuBr, CuI, CuCl₂, CuBr₂, Cu(OAc)₂, Cu₂O, CuO, Си (порошок) и в присутствии оснований, таких как: NaHCO₃, Na₂CO₃, KOH, K₃PO₄, t-BuONa, AcOK, триэтиламин и тетрахлорметана в таких растворителях, как дихлорметан, трихлорметан, дихлорэтан, толуол, бензол и др.

25 Извлечение целевого продукта из продуктов реакции не представляет особых трудностей. Как правило, достаточно промыть прореагировавшую смесь водой до слабокислой реакции промывной воды. После этого органический слой сушат и удаляют из него растворитель. Такая схема используется, если реакцию с дихлорангидридом фосфорсодержащих кислот проводят без основания.

В присутствии оснований продукт извлекают согласно следующему :
реакционную смесь фильтруют от солей хлороводородной кислоты , упаривают до
минимального объёма , растворяют в растворителе и промывают водой . Затем
5 органический слой сушат и удаляют из него растворитель .

Полученный модифицированный фосфорорганическими фрагментами
мономер фталонитрила при комнатной температуре представляет собой
стеклообразную массу .

Модифицированные фосфорорганическими фрагментами фталонитрилы могут
10 быть отверждены в присутствии ароматических диаминов , таких как диамин R,
диаминобензолы , 3,3'-диаминодифенилсульфон , 4,4'-диаминодифенилсульфон ; или
дифенолов : бисфенол А, бисфенол С и другие .

Модифицированный фосфорорганическими фрагментами мономер
фталонитрила может быть использован для изготовления связующего , которое
15 применимо как для получения препрегов , так и для производства композиционных
материалов , в частности , особенно оно подходит для производства композитов
методом RTM и вакуумной инфузии .

Связующее , кроме модифицированного фосфорорганическими фрагментами
фталонитрила , дополнительно содержит ароматический диамин в качестве
20 инициатора полимеризации . В наилучших воплощениях изобретения , количество
ароматического диамина не превышает по массе 20 %.

В качестве ароматических диаминов , инициирующих полимеризацию , могут
быть использованы такие диамины как диамин R, диаминобензолы , 3,3'-
диаминодифенилсульфон , 4,4'-диаминодифенилсульфон ; или дифенолов : бисфенол
25 А, бисфенол С и другие .

Препрег получали путём пропитки полученным связующим армирующего
наполнителя , в качестве которого может быть использован широкий спектр
материалов – начиная от армирующих волокон до тканей из этих волокон .

Важной особенностью заявленного способа получения модифицированного мономера фталонитрила является то, что процесс протекает в одну стадию и без выделения промежуточных продуктов реакции, в то время, как процесс в соответствии с прототипом изобретения (US2011263775) протекает с выделением в ходе реакции воды, которую требуется удалять из реакционной смеси, а сам продукт представляет собой смесь продуктов различного химического состава. Из-за этого плавление таких олигомеров происходит в интервале температур (а не в точке), а полученный расплав достигает минимальных значений вязкости при температурах, сильно превышающих температуру стеклования смеси.

Следует также отметить, что синтез олигомеров по заявке US2011263775 подразумевает использование дорогостоящего реагента - бис(4-фторфенил)фенилфосфин оксида, а также сомономеров - бисфенола А или резорцина, в то время, как технология в соответствии с изобретением лишена этого недостатка.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Получали модифицированный фосфорорганическим фрагментом фталонитрил бис(3-(3,4-дицианофеноксифенил)фенил)фенил фосфат. К суспензии 9.44 грамм 4-(3-гидроксифеноксифталонитрила) в 50 мл толуола по каплям добавляли 4.5 грамма фенил дихлорфосфата. Перемешивали в течение 24 часов до прекращения выделения хлороводорода. После этого реакционную смесь промывали водой (5x25 мл) до слабокислой реакции промывной воды. После этого органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 и удаляли растворитель из колбы. Получали целевое вещество в виде желтоватой стеклообразной массы. Выход 90%

Пример 2.

Получали модифицированный фосфорорганическим фрагментом фталонитрил бис(3-(3,4-дицианофеноксифенил)фенил)фенил фосфонат. К суспензии 9.44 грамм 4-(3-гидроксифеноксифталонитрила) в 50 мл хлорбензола по каплям добавляли 4.15

5 грамма фенил дихлорфосфата . Перемешивали в течение 12 часов в присутствии 4.3 г сухого триэтиламина в качестве основания . После этого реакционную смесь профильтровывали на стекляном фильтре от гидрохлорида триэтиламония , промывали толуолом (3 х 10 мл). Затем смесь промывали водой (3 х 25 мл), сушили над безводным Na_2SO_4 и удаляли растворитель из колбы . Получали целевое вещество в виде желтоватой стеклообразной массы . Выход 95%

Пример 3.

10 Получали модифицированный фосфорорганическим фрагментом фталонитрил бис (3-(3,4-дицианофеноксифенил)нафтил фосфат . К суспензии 9.44 грамм 4-(3-гидроксифеноксифталонитрила в 50 мл хлороформа по каплям добавляли 5.6 грамма нафтил дихлорфосфата . Перемешивали в течение 6 часов в присутствии 10.7 г карбоната стронция в качестве основания . После этого реакционную массу профильтровали на стеклянном фильтре от неорганических веществ , промыли 15 хлороформом (3 х 10 мл). После этого смесь промывали водой (3 х 25 мл), сушили над безводным Na_2SO_4 и удаляли растворитель из колбы . Получали целевое вещество в виде желтоватой стеклообразной массы . Выход 77%

Пример 4.

20 Получали модифицированный фосфорорганическим фрагментом фталонитрил бис (3-(3,4-дицианофеноксифенил)изопропил фосфат . К суспензии 9.44 грамм 4-(2-гидроксифеноксифталонитрила в 35 мл сухого диметилформаида по каплям добавляли 3.8 грамма изопропил дихлорфосфата . Перемешивали в течение 4 часов в присутствии 3.4 г пиридина в качестве основания . После этого реакционную смесь профильтровали на стекляном фильтре от гидрохлорида пиридина , упаривали до 25 минимального объема , растворяли в хлористом метилене и промыли водой (3 х 20 мл). После этого органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 и удаляли растворитель из колбы . Получали целевое вещество в виде желтоватой стеклообразной массы . Выход 92%

Пример 5.

Получали модифицированный фосфорорганическим фрагментом фталонитрил бис (4-(3,4-дицианофенокси)фенил)фенилфосфат . Смесь фенилфосфорной кислоты (5 ммоль), 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил (10 ммоль), Na_2CO_3 (10 ммоль), CCl_4 (20 ммоль), Et_3N (5 ммоль) и порошкообразную медь (2.5 ммоль) в 30 мл CH_2Cl_2 перемешивали при 100 °C на воздухе в течение 12 ч. После этого реакционную смесь промывали водой , сушили над безводным сульфатом натрия после чего удаляли растворитель на роторном испарителе и получали целевой мономер бис (3-10 (3,4-дицианофенокси)фенил)фенилфосфат в виде коричневой стеклообразной массы

Пример 6.

Изготавливали связующее из модифицированного фосфорными органическими соединениями бис (3-(3,4-дицианофенокси)фенил) фенил фосфата , полученного по 15 примеру 1. Мономер (0.5 г) и отвердитель (бис -аминофеноксибензол (диамин Р), 0.02 г) помещали в стеклянную виалу и сплавляли компоненты в вакууме при 120-180 °C.

Пример 7.

Изготавливали связующее из модифицированного фосфорными органическими соединениями бис (4-(3,4-дицианофенокси)фенил) фенил фосфата , полученного по 20 примеру 5. Мономер (0.5 г) и отвердитель (3,3-диаминодифенилсульфон , 0.015 г) помещали в стеклянную виалу и сплавляли компоненты в вакууме при 120-180 °C.

Пример 8.

Отверждали приготовленное связующее из примеров 6 и 7. Виалу со связующим , полученным по примеру 6 или 7 подсоединяли к насосу , вакуумировали и 25 нагревали содержимое до расплавления при температуре 120-180 °C. Затем расплав встряхивали в вакууме для удаления растворённых газов , после чего заполняли виалу аргоном и отверждали полученное связующее по ступенчатой программе , включающей выдержку при 250 °C (8 часов) , 315 °C (6 часов) , 375 °C (8 часов) .

Пример 9.

Далее из описанных выше связующих готовили препрег .

Для этого на валки подавали одно из связующих из модифицированных
5 фталонитрилов по примерам 6 и 7. Плёнка связующего заданной толщины , из расчёта
40% массовых от поверхностной плотности конечного препрега , посредством валков
переносилась на силиконизированную бумагу . Затем происходило совмещение
углеродной ткани или однонаправленной ленты с плёнкой связующего на бумаге и
каландрирование разогретыми до 100°C каландрами между двумя
10 силиконизированными бумагами , обеспечивающими равномерное распределение и
пропитку углеродных волокон связующим .

Полученный препрег наматывали в рулоны .

Препрег обладает липкостью при комнатной температуре .

Связующее из модифицированных фталонитрилов в соответствии с примерами
15 6 и 7 протестировали в качестве связующего для инфузионной технологии . В качестве
инициатора полимеризации использовали следующие диамины : диамин Р в
количестве 4% масс , и 3,3'-Диаминодифенилсульфон в количестве 3%.

В формы для вакуумной инъекции укладывали 8 слоёв углеродной
однаправленной ленты плотностью 200г/м², затем откачивали воздух и подавали
20 разогретое до 100°C связующее при 110°C внутри формы . Затем ступенчато
отверждали при 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 375°C.

Эти и другие примеры реализации изобретения , а также свойства , получаемых
модифицированных мономеров фталонитрилов приведены в таблицах 1 и 2.

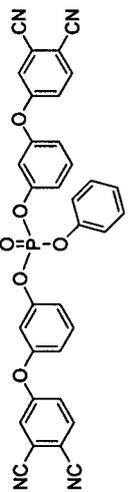
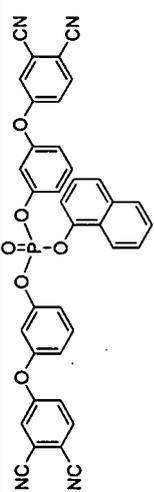
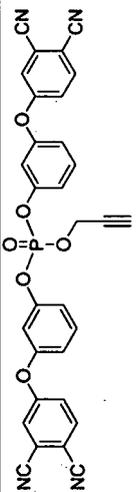
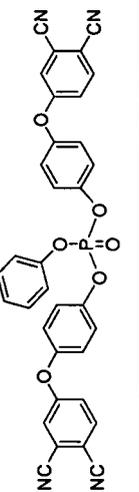
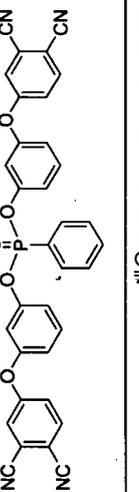
25 Как следует из представленных данных введение фосфорорганического
модификатора в структуру молекулы фталонитрильного мономера приводит к
снижению температуры стеклования мономера , а также увеличивает
термоокислительную стабильность , что позволяет использовать полученные

мономеры для изготовления связующего для формования ПКМ по препреговой технологии, а также методами вакуумной инфузии и инъекции в форму (RTM).

5 На фиг. 1 приведена зависимость потери массы отверждённого фталонитрила от температуры нагрева на воздухе для олигомера в соответствии с изобретением (4a), мономера по US4587325 (4b) и мономера в соответствии с патентом RU2580927 (1b).

10 Как следует из данных на фиг. 1, мономер фталонитрила в соответствии с изобретением выдерживает нагрев до температуры свыше 500°C и при дальнейшем нагреве его свойства плавно снижаются, фталонитрил в соответствии с RU2580927 выдерживает температуры порядка 420°C , при дальнейшем нагреве потери массы катастрофически уменьшаются. Аналогичным образом ведёт себя олигомер фталонитрила по US2011263775.

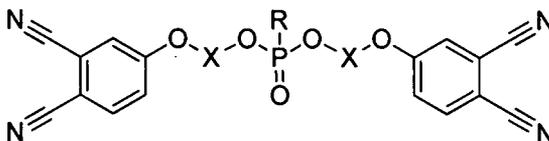
Таблица 2

Мономер	Свойства отверждённого мономера (связующего)*				
	Температура размягчения, $T_{разм}$, °C (теплостойкость),	Начало разложения в аргоне, $T_{5\%}$, °C (потеря 5% массы),	Коксовый остаток, %	Начало разложения в аргоне, $T_{5\%}$, °C (потеря 5% массы),	Зольный остаток, %
	455	524	80	523	29
	—	512	77	516	6
	441	518	80	514	49
	—	514	78	501	37
	—	498	72	494	15

* Связующие приготовлены согласно Примерам 6 и 7 и отверждены по Примеру 8 в присутствии 4% м-АФБ.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Модифицированный фосфорорганическими фрагментами мономер фталонитрила, характеризующийся общей формулой



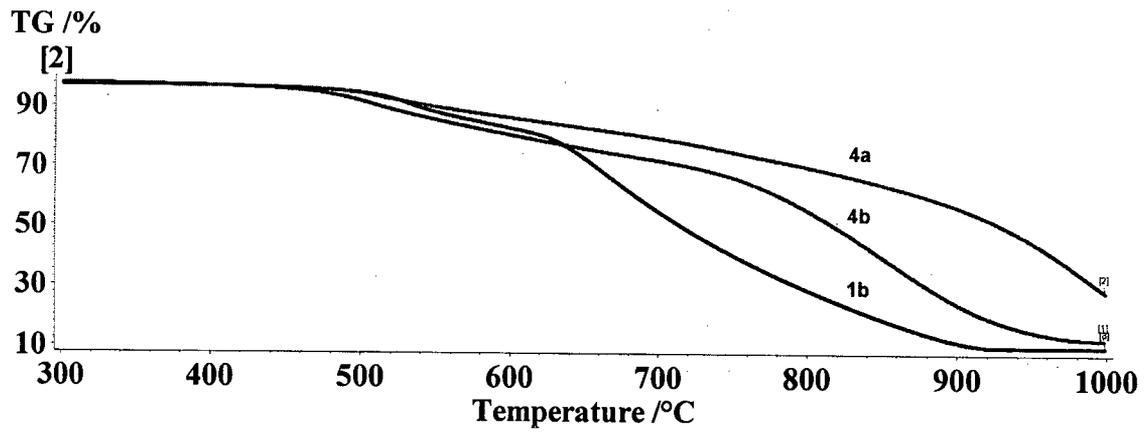
где R - радикал, выбранный из группы, включающей арил, алкил, арилокси или алкилокси заместители;

X - двухвалентный арильный заместитель, выбранный из группы, включающей фенилены и нафтилены.

2. Мономер фталонитрила по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве R, содержит радикал выбранный из группы, включающей OCH_3 , OC_6H_5 , OC_6H_4 , C_6H_5 .
3. Способ получения модифицированного фосфорорганическими фрагментами мономера фталонитрила в соответствии с п. 1 формулы, характеризующийся тем, что осуществляют реакционное взаимодействие, по меньшей мере, одного гидроксилсодержащего фталонитрила и фосфорсодержащего вещества, выбранного из группы, включающей алкил — или арилфосфорную кислоту, алкил- или арилфосфористую кислоту, дихлорангидрид алкил — или арилфосфорной кислоты и дихлорангидрид алкил- или арилфосфористой кислоты с последующим извлечением из продуктов реакционного взаимодействия целевого продукта в виде модифицированного фосфор органическими фрагментами мономера фталонитрила.
4. Способ по п. 3, характеризующийся тем, что в качестве гидроксилсодержащего фталонитрила используют фталонитрил, выбранный из группы, включающей (4-(2-гидроксифенокси)фталонитрил, 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил и 4-(4-гидроксифенокси)фталонитрил).

5. Способ по п. 3, характеризующийся тем, что перед реакционным взаимодействием упомянутый гидроксилсодержащий фталонитрил, смешивают с приемлемым растворителем.
6. Способ по п. 3, характеризующийся тем, что реакционное взаимодействие осуществляют в присутствии основания.
7. Способ по п. 3, характеризующийся тем, что извлечение целевого продукта осуществляют путем последовательно проводимых фильтрации продуктов реакционного взаимодействия с получением фильтрата, последующего упаривания фильтрата, растворения продукта упаривания, промывки раствора водой и выделения из него целевого продукта.
8. Связующее, характеризующееся тем, что включает модифицированный фосфорорганическими фрагментами мономер фталонитрила в соответствии с п. п. 1-2 формулы и ароматический диамин в качестве инициатора полимеризации.
9. Связующее по п. 8, характеризующееся тем, что содержит ароматический диамин в количестве до 20 масс. %.
10. Связующее по п. 8, характеризующееся тем, что его используют в качестве связующего для получения полимерных композиционных материалов по инфузионным технологиям.
11. Препрег, характеризующийся тем, что выполнен из связующего в соответствии с любым из п.п. 8 - 10 формулы и армирующего элемента.
12. Препрег по п. 11, характеризующийся тем, что в качестве армирующего элемента содержит элемент, выбранный из группы, включающей углеродные направленные ленты, углеродные ткани, стеклоткани, стеклянные однонаправленные ленты, углеродные рубленые волокна, стеклянные рубленые волокна.

1/1



Фиг.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 201 7/000693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 83/00 (2006.01) C07F 9/12 (2006.01) C07F 9/40 (2006.01) 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 83/00, C07F 9/12, 9/40, C08K 3/22, C08G 77/26 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) STN, RUPAT, EAPATIS, Esp@cenet, PAJ, USPTO, CIPO, DEPATISnet, Patentscope, PatSearch (RUPTO internal)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2580927 c 1 (ZAKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO "INSTITUT NOVYKH UGLERODNYKH MATERIALOV I TEKHNologii") 10.04.2016, the claims	1-12
A	US 4587325 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 06.05.1986, abstract	1-12
D, A	US 201 1/0263775 A 1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 27.1 0.201 1, the claims	1-12
<p>II Further documents are listed in the continuation of Box C. D See patent family annex.</p> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 December 2017 (25.12.2017)		Date of mailing of the international search report 28 December 2017 (28.12.2017)
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

<p>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ</p> <p style="text-align: right;"><i>C08G 83/00 (2006.01)</i> <i>C07F 9/12 (2006.01)</i> <i>C07F 9/40 (2006.01)</i></p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>													
<p>В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p style="text-align: center;">C08G 83/00, C07F 9/12, 9/40, C08K 3/22, C08G 77/26</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 style="text-align: center;">STN, RUPAT, EAPATIS, Esp@cenet, PAJ, USPTO, CIPO, DEPATISnet, Patentscope, PatSearch (RUPTO internal)</p>													
<p>С. 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>A</td> <td>RU 2580927 C 1 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ИНСТИТУТ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ") 10.04.2016, формула</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4587325 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 06.05. 1986, реферат</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>D, A</td> <td>US 201 1/0263775 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 27. 10.201 1, формула</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>		Категория *	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	A	RU 2580927 C 1 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ИНСТИТУТ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ") 10.04.2016, формула	1-12	A	US 4587325 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 06.05. 1986, реферат	1-12	D, A	US 201 1/0263775 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 27. 10.201 1, формула	1-12
Категория *	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №											
A	RU 2580927 C 1 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ИНСТИТУТ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ") 10.04.2016, формула	1-12											
A	US 4587325 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 06.05. 1986, реферат	1-12											
D, A	US 201 1/0263775 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 27. 10.201 1, формула	1-12											
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input checked="" type="checkbox"/> данные о патентах -аналогах указаны в приложении</p>													
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>* Особые категории ссылочных документов :</p> <p>"А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>"Е" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>"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)</p> <p>"O" документ, относящийся кустному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>"Y" 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</p> <p>"&" документ, являющийся патентом -аналогом</p> </td> </tr> </table>		<p>* Особые категории ссылочных документов :</p> <p>"А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>"Е" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>"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)</p> <p>"O" документ, относящийся кустному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>"Y" 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</p> <p>"&" документ, являющийся патентом -аналогом</p>										
<p>* Особые категории ссылочных документов :</p> <p>"А" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>"Е" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>"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)</p> <p>"O" документ, относящийся кустному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>"Y" 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</p> <p>"&" документ, являющийся патентом -аналогом</p>												
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p style="text-align: center;">25 декабря 2017 (25.12.2017)</p>	<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p style="text-align: center;">28 декабря 2017 (28.12.2017)</p>												
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП -3, Россия, 125993 Факс : (8-195) 531-63-18, (8-499) 243-33-37</p>	<p>Уполномоченное лицо :</p> <p style="text-align: center;">Е. Гусева</p> <p>Телефон № (495)53 1-64-8 1</p>												