



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118709** (13) **C2**  
(51) МПК (2019.01)  
**C08L 63/00**  
**C08K 3/10** (2018.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: **a 2017 02083**  
(22) Дата подання заявки: **06.03.2017**  
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.02.2019**  
(41) Публікація відомостей про заяву: **10.09.2018, Бюл.№ 17**  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.02.2019, Бюл.№ 4**

(72) Винахідник(и):  
**Лавренюк Олена Іванівна (UA),  
Михалічко Борис Миронович (UA),  
Пархоменко Володимир-Петро Олегович (UA)**

(73) Власник(и):  
**ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ДСНС  
УКРАЇНИ,**  
вул. Клепарівська, 35, м. Львів, 79007 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
UA109187, C2, 27.07.2015  
UA60777, A, 15.10.2003  
UA84988, C2, 10.12.2008  
RU2477249, C1, 10.03.2013  
Реакционноспособные фосфорсодержащие органические соединения эффективные антипирены для прочных трудногорючих эпоксидных полимеров / В.Н. Артемов, Н.А. Юречко, З.Ф. Назарова, Н.И. Рахмангулова, Г.И. Савченко // Пласт, массы. - 1983. -№ 9. - С. 44-46  
Н. Lavrenyuk, O. Mykhalichko. B. Zarychta ,V. Olijnyk, B. Mykhalichko. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: Synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties/ Journal of Molecular Structure, Volume 1095, 5 September 2015, Pages 34-41  
Лавренюк О.І. Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксиамінні композиції: технологія отримання та горючі властивості / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов, В.Л. Петровський // Пожежна безпека. - 2014. - № 25. - С. 69-73  
Пастухов П.В. Зниження пожежної небезпеки епоксиамінних композицій структурованих хелатним купрокомплексом / П.В. Пастухов, О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. - 2016. - № 13. - С. 116-121

**(54) АНТИПІРЕН-ОТВЕРДЖУВАЧ ДЛЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ТА САМОЗГАСАЮЧА ЕПОКСІАМІННА КОМПОЗИЦІЯ**

**UA 118709 C2**

---

**(57) Реферат:**

Застосування: створення полімерних композицій зі зниженою горючістю на основі епоксидних смол, які можуть бути використані для виготовлення захисних покриттів, наливних підлог, герметиків, шпаклівок, компаундів різноманітного призначення.

Суть: антипірен-отверджувач для епоксидних смол містить негорючу неорганічну сіль купруму, координаційно зв'язану з аміним отверджувачем і не містить води. Зниження горючості епоксіамінних композицій досягається шляхом додавання до епоксидіанової смоли марки ЕД-20 антипірену-отверджувача - хелатного комплексу  $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ .

Винахід належить до технології створення полімерних композицій зі зниженою горючістю на основі епоксидіанової смоли ЕД-20, які можуть бути використані для виготовлення захисних покриттів, наливних підлог, герметиків, шпаклівок, компаундів різноманітного призначення.

Відома епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням, яка містить епоксидну діанову смолу, моноціанетилдіетилентриамін як отверджувач, олігоефіртриепоксидний олігомер як модифікатор, моноамонійфосфат як антипірен, активовану базальтову луску і купрум(II) оксид [Пат. 84988 Україна, МПК С08L 63/00. Епоксидна композиція зі зниженим димоутворенням / Григоренко О.М., Яковлева Р.А., Єфанова В.В. та ін. - № а200705094; заявл. 08.05.2007; опубл. 10.12.2008. Бюл. № 23]. Недоліком такої композиції є те, що для зменшення коефіцієнта димоутворення використано купрум(II) оксид, який, виступаючи в ролі наповнювача, не бере участі в утворенні структурно полімерної сітки.

Описана [Пат. 60777 Україна, МПК С08L 63/02. Полімерна композиція зниженої горючості для наливних підлог / Яковлева Р.А., Харченко І.О., Семків О.М., Довбиш А.В. та ін. - № 2003021492; заявл. 20.02.2003; опубл. 15.10.2003. Бюл. № 10] полімерна композиція зниженої горючості для наливних підлог, яка містить епоксидну діанову смолу, епокситриброманілінову смолу, олігоефіртриепоксид, отверджувач амінного типу та суміш антипіренів: моноамонійфосфат й залізоалюмінієві оксиди. Однак така композиція є галогенвмісною, при достатньо високому значенні кисневого індексу (KI=34 %) має коефіцієнт димоутворення при тлінні 950-1400м<sup>2</sup>/кг.

Відома епоксіамінна композиція зниженої горючості ЕПГ-3, що містить 14,3 мас. % бром та 1 мас. % фосфору [Антипірени. Вплив на пожежну небезпеку епоксиполімерів / Яковлева Р.А., Нехаєв В.В., Марченко І.О., Обіженко Т.М. // Хімічна промисловість України. - 2004. - № 1 (60). - С 19-23]. Недоліком цієї композиції є те, що вона галогенвмісна та має високий коефіцієнт димоутворення.

Найбільш близькою до композиції, що заявляється, є епоксіамінна композиція зі зниженою горючістю та димоутворювальною здатністю, що містить як антипірену сіль купруму, а саме безводний купрум(II) сульфат [Пат. 109187 Україна, МПК С08L 63/00; С08K 3/10; С09K 21/00. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю / Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. - № а2013 11816; заявл. 10.04.2015; опубл. 27.07.2015. Бюл. № 14]. Недоліком цієї композиції є те, що для її приготування треба витратити енергію для зневоднення кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

У винаході вирішується задача зі створення ефективного антипірену-отверджувача для епоксидних смол і розробки епоксіамінної композиції з використанням цього антипірену-отверджувача, що забезпечує ефективне зниження горючості композиції, а приготування антипірену-отверджувача не вимагає додаткових енергетичних витрат на процес дегідратації.

Суть винаходу полягає в тому, що як антипірен-отверджувач використовують змішанолігандний хелатний комплекс купрум(II) гексафлуоросилікату з етилендіаміном (eda) і діетилентриаміном (deta), складу  $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})\text{SiF}_6]$ .

Суть винаходу полягає також в тому, що полімерна композиція містить епоксидну діанову смолу, а для отверджування та зниження горючості як антипірен-отверджувач використовують хелатний комплекс  $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})\text{SiF}_6]$ , при співвідношенні компонентів, мас. %:

епоксидна діанова смола	70,2
антипірен-отверджувач	29,8.

Як епоксидну діанову смолу використовували смолу марки ЕД-20 (ДСТУ 2093-92) з вмістом епоксидних груп до 22 %, в'язкістю при 25 °С-12...18 Па·с, як антипірен-отверджувач - хелатний комплекс  $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})\text{S}/\text{Fe}]$ , пластинчасті синьо-фіолетові кристали, просторова група симетрії -  $P 2_1/n$ , параметри елементарної комірки -  $a=8,9945(4)$ ,  $b=9,6067(3)$ ,  $c=15,7357(8)$  Å,  $\beta=91,460(4)^\circ$ .

Приготування антипірену-отверджувача: до 30,0 г (0,1 моль)  $\text{CuSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  додавали 12,0 мл поліетиленполіаміну (пера), після чого суміш ретельно перетирала в ступці до утворення однорідної густої рідини синьо-фіолетового кольору. Впродовж доби ця рідина кількісно перероджується в кристали хелатного комплексу  $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})\text{SiF}_6]$ .

Приготування епоксіамінної композиції: у змішувач вносили необхідне співвідношення смоли ЕД-20 та отриманого хелатного комплексу і перемішували впродовж 5-10 хв. до утворення однорідної маси. Готову композицію заливали у форми та витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год. до повного отверднення.

Для виготовлених полімерних зразків визначали температуру займання (ГОСТ 12.1.044-89 п.4.7), групу горючості (ГОСТ 12.1.044-89 п.4.3) та швидкість поширення полум'я по зразку, розташованому в горизонтальному положенні (ГОСТ 28157-89). Проведено порівняльний аналіз

композиції з прототипом. Показники властивостей заявленої композиції та прототипу представлені у таблиці.

5 На підставі порівняння двох композицій, можна зробити висновок, що заявлена композиція відрізняється від відомих використанням нового антипірену-отверджувача - хелатного комплексу  $[Cu(eda)(deta)]SiFe$ . Заявлена композиція є самозгасаючою, має знижену горючість, а також близьке значення температури займання в порівнянні з прототипом. Ефекту зниження горючості досягнуто завдяки інкорпоруванню в епоксиполімер хелатного комплексу, який містить міцно зв'язаний (координований) на металічному центрі негорючої неорганічної солі (антипірену) нітрогенвмісний отверджувач.

10

Таблиця

Показники властивостей композицій	Композиції	
	прототип	заявлена
Температура займання, °C	335	325
Група горючості: максимальна температура газоподібних продуктів горіння, $t_{max}$ , °C	горючий середньої займистості 691	горючий середньої займистості 610
тривалість досягнення максимальної температури, $\Delta t$ , с	160	240
втрата маси, $\Delta m$ , %	79,2	74,4
Швидкість поширення полум'я по зразку розташованому в горизонтальному положенні, м/с	$0,40 \cdot 10^{-3}$	не поширюють полум'я, згасають до нульової відмітки
Тривалість самостійного горіння, с	горять до моменту вимушеного гасіння	3-5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

15 1. Антипірен-отверджувач для епоксидних смол, який одночасно містить негорючу неорганічну сіль купруму - купрум(II) гексафлуоросилікату, і амінний отверджувач - етилендіамін та діетилентриамін у еквімолярному співвідношенні, у вигляді хелатного комплексу - етилендіамін-діетилентриамін-купрум(II) гексафлуоросилікату, що не містить води.

20 2. Епоксіамінна композиція зі зниженою горючістю, що містить епоксидіанову смолу та антипірен-отверджувач, яка **відрізняється** тим, що як антипірен-отверджувач вона містить хелатний комплекс етилендіамін-діетилентриамін-купрум(II) гексафлуоросилікату, при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

епоксидна діанова смола 70,2  
антипірен-отверджувач 29,8.

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601