

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015109627, 16.08.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.08.2013Дата регистрации:
15.12.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
20.08.2012 EP 12180970.1

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2016 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 15.12.2017 Бюл. № 35

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.03.2015(86) Заявка РСТ:
EP 2013/067163 (16.08.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/029701 (27.02.2014)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ХУПКА Флориан (DE),
ШОРНШТАЙН Марсель (DE),
ВЕГЕНЕР Дирк (DE),
РАССЕЛЬНБЕРГ Харальд (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2012022683 A1, 23.02.2012. US
5223598 A1, 29.06.1993. WO 2008147641 A1,
04.12.2008. RU 2317307 C2, 20.02.2008. RU
2457220 C1, 27.07.2012. US 5714565 A1,
03.02.1998.(54) УСИЛЕННЫЕ ВОЛОКНАМИ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КОНСТРУКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И
ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к волокнистым композиционным конструктивным элементам на полиизоциануратной и полиуретановой основе, а также к способу их изготовления. Указанные элементы содержат один или несколько волокнистых слоев, пропитанных полиуретаном и полиизоциануратом, которые получают из реакционной смеси, состоящей из одного или нескольких полиизоцианатов (А), одного или нескольких простых полиэфирполиолов (В), одного или нескольких эпихлоргидринов (С), одного или нескольких скрытых катализаторов (D), при необходимости добавок (Е) и при необходимости волокнистого материала (F). Вязкость реакционной смеси составляет от 20 до 500 мПа·с

при 25°C. Соотношение числа NCO-групп компонента (А) и числа OH-групп компонента (В) от 10:1 до 16:1. Соотношение NCO-групп компонента (А) и числа эпихлоргидридных групп компонента (С) составляет от 2:1 до 25:1. Молярное соотношение числа эпихлоргидридных групп компонента (С) и числа молей скрытого катализатора компонента (D) равно от 1,1:1 до 12:1. Способ изготовления волокнистых композиционных конструктивных элементов включает получение смеси из вышеуказанных компонентов (А)-(F), загрузку волокнистого материала в половину пресс-формы, введение в эту пресс-форму полученной ранее смеси, причем загруженный волокнистый материал пропитывают, отверждение смеси при

температуре от 50 до 170°С. Полученные
волокнистые композиционные конструктивные
элементы являются плотными, оптически

прозрачными и обладают хорошей
устойчивостью к нагреванию. 2 н.п. ф-лы, 1 табл.,
2 пр.

R U 2 6 3 8 3 0 2 C 2

R U 2 6 3 8 3 0 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015109627, 16.08.2013**(24) Effective date for property rights:
16.08.2013Registration date:
15.12.2017

Priority:

(30) Convention priority:
20.08.2012 EP 12180970.1(43) Application published: **10.10.2016** Bull. № 28(45) Date of publication: **15.12.2017** Bull. № 35(85) Commencement of national phase: **20.03.2015**(86) PCT application:
EP 2013/067163 (16.08.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/029701 (27.02.2014)Mail address:
**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KHUPKA Florian (DE),
SHORNSHTAJN Marsel (DE),
VEGENER Dirk (DE),
RASSELNBERG Kharald (DE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIALSAJENS AG (DE)(54) **COMPOSITE STRUCTURAL COMPOSITE ELEMENTS STRENGTHENED BY FIBRES AND THEIR MANUFACTURING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: elements comprise one or more fibrous layers impregnated with polyurethane and polyisocyanurate, which are prepared from a reaction mixture consisting of one or more polyisocyanates (A), one or more polyether polyols (B), one or more polyepoxides (C), one or more hidden catalysts (D), if necessary additives (E) and, if necessary, a fibrous material (F). The viscosity of the reaction mixture is from 20 to 500 mPas· at 25 °C. The ratio of the number of NCO group of component (A) and the number of OH groups of component (B) is from 10:1 to 16:1. The ratio of NCO groups of component (A) and the number of epoxy groups of component (C) is from 2:1 to 25:1.

The molar ratio of the number of epoxy groups of component (C) and the number of moles of the latent catalyst of component (D) is from 1.1:1 to 12:1. The method for manufacturing the fibrous composite structural elements comprises forming a mixture of the above components (A) to (F), loading the fibrous material into a half mould, introducing the mixture produced into this mould, the loaded fibrous material being impregnated, curing the mixture at a temperature of 50 to 170 °C.

EFFECT: elements are dense, optically transparent and have a good resistance to heat.

2 cl, 1 tbl, 2 ex

Настоящее изобретение касается волокнистых композиционных конструктивных элементов, которые могут получаться, например, в результате пропитки волокон реакционной смоляной смесью из полиизоцианатов, полиэпоксидов, полиолов, скрытых катализаторов, а также при необходимости добавок, и способа их изготовления.

Волокнистые композиционные материалы на основе синтетических веществ часто применяются в качестве конструктивных материалов, поскольку эти материалы обладают высокой механической прочностью в соединении с незначительной массой. При этом материал матрицы обычно состоит из смол ненасыщенных сложных полиэфиров, смол из сложных виниловых эфиров и эпоксидных смол.

Волокнистые композиционные материалы могут использоваться, например, в самолетостроении, автомобилестроении или в лопастях винтов ветроэнергетических установок.

Немецкая заявка на патент DE-A 4416323 описывает реакционные смоляные смеси, отверждаемые под действием тепла, которые содержат органические полиизоцианаты, органические соединения, содержащие эпоксидные группы, и смеси из определенных третичных аминов (катализаторов). Эти реакционные смоляные смеси начинают отверждаться при температурах до 80°C и дополнительно отверждаются при температурах от 100 до 200°C. Недостатком в случае этих реакционных смоляных смесей является то, что они отверждаются только при высоких температурах и имеют большую длительность цикла обработки, что, в свою очередь, приводит к высоким энергетическим и производственным затратам.

Международная заявка WO 2008/147641 описывает получение отвержденной композиции, которая получается из блокированных изоцианатов, эпоксидной смолы и катализатора, причем образуется по меньшей мере одно оксазолидиноновое и изоциануратное кольцо. Эта композиция может применяться в качестве лака или для получения композиционных материалов. Недостатком этой композиции является то, что в многостадийном процессе должен получаться только полиуретановый форполимер, который потом подвергается превращению с образованием блокированного форполимера, который может использоваться в качестве компонента реактивной смолы.

Международная заявка WO 2012/022683 описывает плоскостные волокнистые композиционные конструктивные элементы, которые могут получаться при помощи пропитки волокон реакционной смоляной смесью из полиизоцианатов, полиэпоксидов, полиолов, а также при необходимости добавок, причем никакого оксазолидинонового цикла не образуется. Эти реакционные смолы отверждаются при температурах от 20 до 120°C. Недостатками в случае этих реакционных смоляных смесей являются длительное время термостатирования, составляющее несколько часов, а также увеличение вязкости реакционной смеси после смешивания.

Используемые до сих пор реакционные смолы обладают тем недостатком, что проходит очень много времени, пока реакционная смоляная смесь отверждается, что приводит к низкой производительности. Для повышения производительности необходимо снижать длительность цикла обработки при получении. При этом важно, чтобы реакционная смоляная смесь долго являлась жидкотекучей, чтобы полностью пропитывать волокна, особенно в случае больших формованных деталей. С другой стороны, время отверждения должно быть как можно более коротким, чтобы уменьшить длительность цикла обработки. По экономическим причинам желательна низкая температура отверждения, поскольку в результате этого могут сокращаться энергетические затраты. По соображениям техники безопасности желательным

свойством является высокая огнестойкость волокнистого композиционного конструктивного элемента, поскольку она повышает надежность при конечном применении (например, лопасти винта, части кузова).

Следовательно, задачей настоящего изобретения было предоставить материал матрицы, который делает возможным хорошую пропитку и смачивание волокон, долго является жидкотекучим (обладает длительной жизнеспособностью) и одновременно обеспечивает быстрое отверждение и хорошие механические свойства. Одновременно, готовая формованная деталь должна иметь хорошую устойчивость к нагреванию.

Неожиданным образом эту задачу смогли решить при помощи волокнистых композиционных конструктивных элементов, которые могут получаться из волокон и реакционных смоляных смесей из полиизоцианатов, полиэпоксидов, полиолов, скрытых катализаторов, а также при необходимости обычных добавок, причем используется большой избыток изоцианатных групп по сравнению с числом гидроксигрупп.

Объектом изобретения являются волокнистые композиционные конструктивные элементы на полиизоциануратной и полиуретановой основе, содержащие один или несколько волокнистых слоев, которые пропитаны полиуретаном и полиизоциануратом, причем полиуретан и полиизоцианурат получают из реакционной смеси, которая состоит из

А) одного или нескольких полиизоцианатов,
 В) одного или нескольких полиолов,
 С) одного или нескольких полиэпоксидов,
 D) одного или нескольких скрытых катализаторов и
 E) при необходимости добавок,
 F) при необходимости волокнистого материала,
 причем эта смесь при 25°C имеет вязкость от 20 до 500 мПа·с, предпочтительно от 50 до 400 мПа·с, особенно предпочтительно от 60 до 350 мПа·с (измеренную согласно стандарту DIN EN ISO 1342), соотношение числа изоцианат-групп компонента А) и числа гидроксигрупп компонента В) от 10: 1 до 16: 1, предпочтительно от 11: 1 до 14: 1, соотношение числа изоцианат-групп компонента А) и числа эпоксигрупп компонента С) от 2: 1 до 25: 1, предпочтительно от 7: 1 до 15: 1, наиболее предпочтительно от 10: 1 до 14: 1 и соотношение числа эпоксигрупп компонента С) и числа моль скрытого катализатора компонента D) от 1,1: 1 до 12: 1, предпочтительно от 3: 1 до 10: 1, наиболее предпочтительно от 5: 1 до 7: 1.

Полиизоцианураты (ПИР) образуются в результате тримеризации изоцианатных групп. Изоциануратный цикл является очень устойчивым. Предпочтительно вначале изоцианаты реагируют с полиолами с образованием полиуретанов. В дальнейшем, когда большинство гидроксигрупп уже прореагировали, происходит образование полиизоциануратов. Усиленные волокнами волокнистые композиционные конструктивные элементы согласно изобретению являются плотными, оптически прозрачными и обладают хорошей устойчивостью к нагреванию.

В принципе, полиуретан/полиизоцианурат не содержит оксазолидиноновых групп. Если все-таки, вопреки ожиданию, в результате второстепенных побочных реакций в полиуретане/полиизоцианурате должны возникать оксазолидиноновые группы, то их содержание составляет менее 5% масс, в пересчете на полиуретан/полиизоцианурат. Эти оксазолидиноновые группы образуются, когда полиизоцианаты реагируют с эпоксидными. Эти группы не мешают в волокнистом композиционном конструктивном элементе.

Вязкость определяется согласно стандарту DIN EN ISO 1342 и в соответствии с

указаниями в части описания примеров.

Полиуретан-/полиизоциануратная матрица волокнистого композиционного конструктивного элемента содержит долю полиизоцианурата 55-85% масс., предпочтительно 65-75% масс.

5 Доля волокон в волокнистом композиционном элементе предпочтительно составляет более чем 50% масс, особенно предпочтительно более чем 55% масс, в пересчете на общую массу волокнистого композиционного конструктивного элемента. Доля волокон в случае стеклянных волокон может, например, при помощи золообразования, определяться впоследствии и контролироваться навеской.

10 Волокнистый композиционный конструктивный элемент, предпочтительно стекловолокнистый композиционный конструктивный элемент, может быть оптически прозрачным. Благодаря прозрачности этот конструктивный элемент может непосредственно исследоваться оптически, например, на воздушные включения.

Для изготовления конструктивных элементов для композиционного конструктивного 15 элемента согласно изобретению могут использоваться известные способы, такие как, например, ручное наслаивание (прессование жидкой смолой), литьевое прессование, прессование в форме (листовой формовочный материал - англ. сокр. SMC = Sheet molding compound или материал для объемного прессования - англ. сокр. BMC = Bulk molding compound), процесс формования пропиткой смолой (англ. сокр. RTM=Resin Transfer 20 Moulding) или процесс инжекционного формования с помощью вакуума (например, англ. сокр. VARTM - Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding)) или технология с использованием препрегов.

Другим объектом изобретения является способ изготовления волокнистых композиционных конструктивных элементов согласно изобретению, причем

25 а) получают смесь из

А) одного или нескольких полиизоцианатов,

В) одного или нескольких полиолов,

С) одного или нескольких полиэпоксидов,

Д) одного или нескольких скрытых катализаторов,

30 Е) при необходимости добавок,

Ф) при необходимости волокнистого материала,

причем эта смесь при 25°C имеет вязкость от 20 до 500 мПа·с, предпочтительно от 50 до 400 мПа·с, особенно предпочтительно от 60 до 350 мПа·с (измеренную согласно стандарту DIN EN ISO 1342), соотношение числа изоцианат-групп компонента А) и 35 числа гидрокси-групп компонента В) от 10: 1 до 16: 1, предпочтительно от 11: 1 до 14: 1, соотношение числа NCO-групп компонента А) и числа эпоксид-групп компонента С) от 2: 1 до 25: 1, предпочтительно от 7: 1 до 15: 1, наиболее предпочтительно от 10:1 до 14:1 и молярное соотношение эпоксид-групп компонента С) и числа молей скрытого катализатора компонента Д) от 1,1: 1 до 12:1, предпочтительно от 3:1 до 10:1, наиболее 40 предпочтительно от 5:1 до 7:1,

б) при необходимости в половину пресс-формы помещают волокнистый материал,

с) в эту пресс-форму вводят смесь, полученную в пункте а), причем волокнистый материал, при необходимости загруженный на стадии б), пропитывают,

д) смесь отверждают при температуре от 50°C до 170°C, предпочтительно от 110°C 45 до 140°C, причем в смеси на стадии а) или на стадии б) или на обеих стадиях а) и б) используют волокнистый материал.

Предпочтительно, прежде чем вносят волокнистый материал или реакционную смесь, половину пресс-формы снабжают смазкой для разделения. В эту половину пресс-формы

перед внесением волокнистого материала или реакционной смеси могут помещаться другие защитные или декоративные слои, такие как, например, один или несколько слоев гелевых покрытий. Декоративные слои, в зависимости от желаемых свойств, могут состоять из различных материалов. В качестве декоративного слоя могут использоваться, например, общеизвестные, в частности, термопластичные плотные или вспененные пленки, такие как, например, на основе сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), полиметилметакрилата (ПММА), сополимера акрилонитрил-стирол-сложный акриловый эфир (АСА), поликарбоната (ПК), термопластичного полиуретана, полипропилена, полиэтилена и/или поливинилхлорида (ПВХ). Кроме того, также могут применяться имеющие покрытие или лакированные пленки. В качестве декоративных слоев рассматривают также все обычные металлические пленки, такие как, например, алюминиевая пленка или стальная пленка. Кроме того, в качестве декоративных слоев могут также применяться плоскостные текстильные материалы, бумага, древесина (например, шпон) или также напыляемая или получаемая реакционным инжекционным формованием (англ. RIM) облицовка из полиуретана. Декоративный поверхностный слой может образовывать переднюю, а также заднюю поверхность волокнистого композиционного конструктивного элемента или также обе поверхности.

В соответствии с предпочтительным способом формования пропиткой смолой (RTM - Resin Transfer Molding) после укладки волокнистого материала в половину пресс-формы эта форма закрывается с помощью сопряженной детали этой пресс-формы, в пресс-форме создается возможный вакуум, а затем под давлением вводится реакционная смесь. В случае необходимости между половинками пресс-формы и волокнистым материалом могут еще помещаться так называемые средства, улучшающие текучесть (например, в форме устойчивых к давлению, но проницаемых для смолы матов), которые после отверждения снова могут удаляться.

Используемые согласно изобретению реакционные смоляные смеси имеют низкие вязкости, длительное время для переработки и обладают коротким временем отверждения при незначительных температурах отверждения и, таким образом, дают возможность быстрого изготовления волокнистых композиционных конструктивных элементов.

Другим преимуществом используемых согласно изобретению реакционных смоляных смесей является улучшенная характеристика обрабатываемости благодаря быстрой смешиваемости смеси из полиола и полиэпоксиды с полиизоцианатом. В случае применяемых до сих пор систем из полиизоцианатов и полиолов компоненты должны предварительно смешиваться в течение нескольких минут, поскольку только в результате начинающегося образования уретана достигается смешиваемость компонентов и гомогенность смеси, которая необходима для переработки. В противном случае происходило бы неполное отверждение и доходило бы до неоднородных продуктов. Компоненты реакционных смоляных смесей могут смешиваться при температурах от 20 до 100°C, предпочтительно при температуре от 25 до 70°C и наноситься на волокнистый материал.

Чтобы обеспечить хорошую пропитку волокон, реакционная смоляная смесь при введении предпочтительно должна быть жидкотекучей и оставаться жидкотекучей как можно дольше. Это особенно необходимо в случае больших конструктивных элементов, поскольку в данном случае время введения является очень долгим. Предпочтительно вязкость реакционных смоляных смесей согласно изобретению при 25°C, непосредственно после смешивания лежит между 20 и 500 мПа·с, предпочтительно

между 50 и 400 мПа·с, особенно предпочтительно между 60 и 350 мПа·с.

Предпочтительно вязкость реакционных смоляных смесей согласно изобретению при постоянной температуре 25°C, спустя 30 минут после смешивания компонентов составляет меньше чем 800 мПа·с, предпочтительно меньше чем 500 мПа·с и особенно предпочтительно меньше чем 300 мПа·с. Эта вязкость определялась спустя 30 минут после смешивания компонентов при постоянной температуре 25°C с помощью ротационного вискозиметра при скорости сдвига 60 1/с. При использовании волокнистого материала F) в полиоловом компоненте B) низкая вязкость реакционной смоляной смеси также является благоприятной, так что помимо высокого содержания наполнителя обеспечивается хорошая пропитка волокнистых матов.

Используемые согласно изобретению реакционные смеси могут перерабатываться на литьевых машинах со статическими смесителями или с динамическими смесителями, поскольку требуется лишь короткое время смешивания. Это является большим преимуществом при изготовлении волокнистых композиционных конструктивных элементов согласно изобретению, поскольку реакционная смесь для хорошей пропитки должна быть как можно более жидкотекучей. Смесь, не соответствующая изобретению, которая только предварительно должна перемешиваться в течение нескольких минут, в результате образования уретановых групп уже демонстрирует слишком высокую вязкость.

Другим преимуществом используемой согласно изобретению реакционной смеси является то, что она может перерабатываться в одностадийном процессе и что низкая температура отверждения, составляющая меньше 140°C, является достаточной.

В качестве полиизоцианатного компонента A) используются обычные алифатические, циклоалифатические и особенно ароматические ди- и/или полиизоцианаты. Примерами таких подходящих полиизоцианатов являются 1,4-бутилендиизоцианат, 1,5-пентандиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), изофорондиизоцианат (ИФДИ), 2,2,4-и/или 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат, изомерные бис(4,4-изоцианатоциклогексил)метаны или их смеси с любым содержанием изомеров, 1,4-циклогексиленидиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,4-и/или 2,6-толуиленидиизоцианаты (ТДИ), 1,5-нафтилендиизоцианат, 2,2'- и/или 2,4'- и/или 4,4'-дифенилметандиизоцианаты (МДИ) и/или более высокомолекулярные гомологи (пМДИ), 1,3- и/или 1,4-бис(2-изоцианатопрот-2-ил)бензол (TMXDI), 1,3-бис(изоцианатометил)бензол (XDI). Помимо указанных выше полиизоцианатов, также в соответствующей пропорции могут использоваться модифицированные полиизоцианаты, имеющие уретидионовые, изоциануратные, уретановые, карбодиимидные, уретониминовые, аллофанатные или биуретовые структуры. В качестве изоцианатов предпочтительно применяется дифенилметандиизоцианат (МДИ) и, в частности, смеси из дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметиленидиизоцианата (пМДИ). Эти смеси из дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметиленидиизоцианата (пМДИ) имеют предпочтительное содержание мономеров между 60 и 100% масс., предпочтительно между 70 и 95% масс., особенно предпочтительно между 80 и 90% масс. Содержание изоцианат-групп в применяемом полиизоцианате предпочтительно должно составлять выше 25% масс, предпочтительно выше 30% масс., особенно предпочтительно выше 32% масс. Это содержание NCO-групп может определяться согласно стандарту DIN 53185. Вязкость изоцианата должна быть предпочтительно ≤ 250 мПа·с (при 25°C), предпочтительно ≤ 50 мПа·с (при 25°C) и особенно предпочтительно ≤ 30 мПа·с (при 25°C).

Полиолы B) могут иметь среднечисленную молекулярную массу M_n , например, от

≥ 200 г/моль до ≤ 8000 г/моль, предпочтительно от ≥ 500 г/моль до ≤ 5000 г/моль и особенно предпочтительно от ≥ 1000 г/моль до ≤ 3000 г/моль. Гидроксильное число компонента В) в случае отдельного добавляемого полиола обозначает его гидроксичисло. В случае смесей указывается среднечисленное гидроксичисло. Эта величина может определяться на основании стандарта DIN 53240. Полиоловая композиция в качестве полиолов предпочтительно содержит такие, которые имеют среднечисленное гидроксичисло от 25 до 1000 мг КОН/г, предпочтительно от 30 до 400 мг КОН/г и особенно предпочтительно от 40 до 80 мг КОН/г. Вязкость полиола предпочтительно составляет < 800 мПа·с (при 25°C). Предпочтительно полиолы имеют по меньшей мере 60% вторичных гидроксигрупп, предпочтительно по меньшей мере 80% вторичных гидроксигрупп и особенно предпочтительно 90% вторичных гидроксигрупп. Особенно предпочтительными являются простые полиэфирполиолы на основе пропиленоксида. Предпочтительно используемые полиолы имеют среднюю функциональность от 1,8 до 4,0, особенно предпочтительно от 1,9 до 2,5.

Согласно изобретению могут использоваться простые полиэфирполиолы, сложные полиэфирполиолы или поликарбонатполиолы. Подходящими простыми полиэфирполиолами являются продукты присоединения стиролоксида, этиленоксида, пропиленоксида и/или бутиленоксида к ди- или полифункциональным молекулам стартовых веществ. Подходящими молекулами стартовых веществ являются, например, вода, этиленгликоль, диэтиленгликоль, бутилдигликоль, глицерин, триметилпропан, пропиленгликоль, пентаэритрит, этилендиамин, толуолдиамин, триэтаноламин, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, а также низкомолекулярные, содержащие гидроксильные группы сложные эфиры полиолов такого типа с дикарбоновыми кислотами или содержащими гидроксильные группы маслами.

Полиолы В) также могут содержать волокна, наполнители и полимеры.

В качестве полиэпоксидов С) особенно хорошо подходят низковязкие алифатические, циклоалифатические или ароматические эпоксиды, а также их смеси. Эти полиэпоксиды могут получаться в результате взаимодействия эпоксидов, например, эпихлоргидрина, со спиртами. В качестве спиртов могут использоваться, например, бисфенол А, бисфенол F, бисфенол S, циклогександиметанол, фенол-формальдегидные смолы, крезол-формальдегидные новолачные смолы, бутандиол, гександиол, триметилпропан или простые полиэфирполиолы. Также могут использоваться сложные глицидиловые эфиры, например, из фталевой кислоты, изофталевой кислоты или терефталевой кислоты, а также их смеси. Эпоксиды также могут получаться в результате эпоксидирования органических соединений, содержащих двойные связи, например, в результате эпоксидирования жирных масел, таких как соевое масло, с получением эпоксидированного соевого масла. Полиэпоксиды также могут содержать монофункциональные эпоксиды в качестве разбавителей для реагентов. Эти соединения могут получаться в результате реакции спиртов с эпихлоргидрином, например, простые моноглицидиловые эфиры спиртов с 4-18 атомами углерода, крезол, п-третбутилфенола. Другие полиэпоксиды, которые можно использовать, описываются, например, в издании «Handbook of Epoxy resins» авторов Henry Lee и Kris Neville, McGraw-Hill Book Company, 1967. Предпочтительно используются простые глицидиловые эфиры бисфенола А, которые имеют эпоксидную эквивалентную массу в диапазоне 170-250 г/экв., особенно предпочтительно с эпоксидной эквивалентной массой в диапазоне от 176 до 196 г/экв. Значение эпоксидного эквивалента может определяться согласно стандарту ASTM D-1652. В качестве примера, для этого может использоваться Eupox 710 или Araldite® GY-250.

В качестве скрытых катализаторов D) предпочтительно используются катализаторы, которые являются каталитически активными в интервале между 50°C и 120°C.

Типичными скрытыми катализаторами являются, например, блокированные аминовые и амидиновые катализаторы производителей Air Products (такие как, например, Polycat® SA-1/10, Dabco KTM 60) и Tosoh Corporation (такие как, например, Toyocat® DB 2, DB 30, DB 31, DB 40, DB 41, DB 42, DB 60, DB 70) и Huntsman Corporation (такие как, например, Accelerator DY 9577). Но также могут использоваться и все другие, типичные скрытые катализаторы из химии полиуретанов, имеющие так называемую температуру срабатывания от 50°C до 120°C.

В качестве скрытых катализаторов D) могут использоваться известные катализаторы, по большей части основания (третичные амины, соли слабых кислот, такие как ацетат калия) и органические соединения металлов. Предпочтительными катализаторами со скрытой реакционной способностью являются соли третичных аминов. Эти катализаторы со скрытой реакционной способностью могут получаться, например, в результате химического блокирования каталитически активного амина. Химическое блокирование может осуществляться в результате протонирования третичного амина с помощью кислоты, такой как, например, муравьиная кислота, уксусная кислота, этилгексановая кислота или олеиновая кислота, или фенола или при помощи трихлорида бора. В качестве амина могут применяться триалкиламины и гетероциклические амины, например, триметиламин, триэтиламин, трипропиламин, три-бутиламин, диметилциклогексиламин, диметилбензиламин, дибутил-циклогексиламин, диметилэтанолламин, триэтанолламин, диэтилэтанол-амин, этилдиэтанолламин, диметилизопропанолламин, диметилоктиламин, триизопропанолламин, триэтилендиамин, тетраметил-1,3-бутандиамин, N,N,N',N''-тетраметилэтилендиамин, N,N,N',N''-тетраметилгександиамин-1,6, N,N,N',N',N''-пентаметилдиэтиленцентриамин, бис(2-диметиламиноэток-си)метан, N,N,N'-триметил-N''-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N,N-диметил-N',N''-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, тетраметилгуанидин, N-метил-пиперидин, N-этилпиперидин, N-метилморфолин, N-этилморфолин, 1,4-диметилпиперидин, 1,2,4-триметилпиперидин, N-(2-диметиламиноэтил)-морфолин, 1-метил-4-(2-диметиламино)пиперидин, 1,4-диазабицикло-[2.2.2]октан, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен и 1,5-диазабицикло[4.3.0]-5-нонан.

Примерами коммерчески доступных катализаторов со скрытой реакционной способностью являются Polycat® SA1/10 (блокированный фенолом 1,8-диазабицикло [5.4.0]ундец-7-ен (=DBU)), Polycat® SA 102/10, DABCO 8154 (блокированный муравьиной кислотой триэтилендиамин) или DABCO® WT. Особенно предпочтительным является трихлор (N,N-диметилоктиламин)бор.

При необходимости могут прибавляться добавки Е). При этом речь идет, например, о дополнительных катализаторах, средствах для удаления воздуха, пеногасителях, ингибиторах, наполнителях и усиливающих веществах. Другие известные добавки и присадки могут применяться при необходимости.

К тому же, для улучшения огнестойкости к матрице могут добавляться огнезащитные средства, например, фосфорсодержащие соединения, прежде всего, фосфаты и фосфонаты, а также галогенированные сложные эфиры и полиолы или хлорпарафины. Кроме того, также могут добавляться нелетучие огнезащитные средства, такие как меламина или вспенивающийся графит (пенографит), который сильно расширяется под действием пламени и при этом закрывает поверхность от дальнейшего воздействия нагревания.

В качестве волокнистого материала могут использоваться шлихтованные или нешлихтованные волокна, например стеклянные волокна, углеродные волокна, стальные или соответственно железные волокна, природные волокна, арамидные волокна, полиэтиленовые волокна, базальтовые волокна или углеродные нанотрубки (УНТ).

Особенно предпочтительными являются стеклянные волокна и углеродные волокна. Эти волокна могут иметь длину от 0,4 до 5000 мм, предпочтительно от 0,4 до 2000 мм, особенно предпочтительно от 0,4 до 1000 мм. Также могут применяться так называемые короткие волокна с длиной от 0,4 до 50 мм. Композиционные конструктивные элементы, усиленные непрерывными волокнами, могут получаться в результате использования непрерывных волокон. Волокна в волокнистом слое могут быть однонаправленными, беспорядочно распределенными или расположенными с переплетением. В конструктивных элементах с волокнистым слоем из нескольких слоев существует возможность изменения ориентации волокон от слоя к слою. При этом могут получать однонаправленные волокнистые слои, композиционные слои с перекрестным расположением или разнонаправленные волокнистые слои, причем однонаправленные или переплетенные слои накладываются друг на друга. Особенно предпочтительными в качестве волокнистого материала являются волокнистые заготовки, такие как, например, ткани, однонаправленные ткани, плетеные изделия, маты, нетканый материал, вязанные и трикотажные полотна или трехмерные волокнистые заготовки.

Волокнистые композиционные конструктивные элементы согласно изобретению могут применяться для изготовления конструктивных элементов кузовов автомобилей или в самолетостроении, для изготовления лопастей винтов ветроэнергетических установок, в конструктивных элементах в строительстве зданий или соответственно в дорожном строительстве и в других структурах с высокой нагрузкой.

Изобретение должно поясняться более подробно на основании следующих ниже примеров.

Примеры

Изготавливали соответствующие изобретению реакционные смоляные смеси и усиленные волокнами композиционные конструктивные элементы из полиизоцианатов, полиолов, полиэпоксидов и скрытых катализаторов и сравнивали с не соответствующими изобретению реакционными смоляными смесями и при необходимости композиционными конструктивными элементами из полиизоцианатов, полиолов и полиэпоксидов, при необходимости со скрытыми или с не являющимися скрытыми катализаторами.

Для изготовления усиленного волокнами композиционного конструктивного элемента в способе RTM (формования пропиткой смолой) (Примеры 1 и 4) ткань из стекловолокна (стеклоткань 0°/90° фирмы Hexcel 1102-290-0800, 290 г/м², K2/2) помещали в пресс-форму, так что достигалось содержание стеклянных волокон примерно 75% массовых, в пересчете на будущий конструктивный элемент. Закрытую после этого форму нагревали до 130°C, а затем под давлением в эту форму подавали реакционную смесь и спустя 15 минут извлекали готовый волокнистый композиционный конструктивный элемент.

Для изготовления усиленного волокнами композиционного конструктивного элемента в способе VARTM (инжекционное формование с помощью вакуума, Примеры 2 и 3) тефлоновую трубку диаметром 6 мм заполняли жгутом из стекловолокна (Vetrotex® EC2400 P207), так что достигалось содержание стеклянных волокон примерно 65% массовых, в пересчете на будущий конструктивный элемент. Одну сторону этой тефлоновой трубки погружали в реакционную смесь, а с другой стороны при помощи

масляного насоса подавали вакуум и благодаря этому засасывали реакционную смесь. После того как трубка была заполнена, она подвергалась термообработке при 80°C. Тефлоновую трубку удаляли.

Для усиленных волокнами испытуемых образцов проводили механические измерения.
 5 Содержание стеклянных волокон определяли при помощи озоления испытуемого образца согласно стандарту DIN EN ISO 1172. Прочность при изгибе и деформацию при изгибе определяли с помощью эксперимента с трехточечным изгибом согласно стандарту DIN EN ISO 178 (конструктивный элемент, изготовленный по способу RTM), или соответственно 3597-2 (конструктивный элемент, изготовленный по способу
 10 VARTM).

Вязкость определялась непосредственно сразу после смешивания и спустя 60 минут после смешивания компонентов с помощью ротационного вискозиметра, при 25°C, со скоростью сдвига 60 1/с, согласно стандарту DIN EN ISO 1342.

Для определения огнестойкости определяли распространение пламени для
 15 вертикального образца при огневом воздействии на кромку образца в испытаниях малым пламенем в соответствии со стандартом DIN 53438-2.

В рамках данной патентной заявки под индексом понимают соотношение групп NCO/ОН.

Под гидроксильным числом (ОН-числом) подразумевают все компоненты
 20 реакционной смеси согласно изобретению, имеющие функциональные ОН-группы.

Используемые измерительные приборы

ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия): измерительный прибор DSC Q 20 V24.8 Build 120 фирмы Texas Instruments Вискозиметр: MCR 501 фирмы Anton Paar

Пример 1

25 60 г простого полиэфирполиола с ОН-числом 56 мг КОН/г и функциональностью 2 (вязкость при 25°C: 400±50 мПа·с; 1,2-пропиленгликоль в качестве инициатора; на основе пропиленоксида) смешивали с 26 г Euperox[®] 710 (эпихлоргидриновая смола на основе бисфенола А со средней молекулярной массой ≤700 г/моль; эпоксидный эквивалент 183-189 г/экв.; вязкость при 25°C: 10000-12000 мПа·с) и 250 частей на млн
 30 сложного метилового эфира пара-толуолсульфокислоты и дегазировали в течение 60 минут при давлении 1 мбар. После этого смешивали 214 г Desmodur[®] VPPU 60RE11 (полиизоцианат фирмы Bayer MaterialScience AG; смесь дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметилениполиизоцианата; содержание NCO-групп 32,6% масс; вязкость
 35 при 25°C: 20 мПа·с) с 6 г DY 9577[®] (трихлор(N,N-диметилоктиламин)бор фирмы Huntsman Corporation, Т.пл. 25-36°C), добавляли к полиоловой композиции и дегазировали при перемешивании в течение 5 минут при 1 мбар. После этого с помощью реакционной смеси изготавливали усиленный волокнами конструктивный элемент по способу RTM (формования пропиткой смолой).

40 Пример 2

60 г простого полиэфирполиола с ОН-числом 56 мг КОН/г и функциональностью 2 (вязкость при 25°C: 400±50 мПа·с; 1,2-пропиленгликоль в качестве инициатора; на основе пропиленоксида) смешивали с 26 г Euperox[®] 710 (эпихлоргидриновая смола на основе бисфенола А со средней молекулярной массой ≤700 г/моль; эпоксидный
 45 эквивалент 183-189 г/экв.; вязкость при 25°C: 10000-12000 мПа·с) и 250 м.д. сложного метилового эфира пара-толуолсульфокислоты и дегазировали в течение 60 минут при давлении 1 мбар. После этого смешивали 214 г Desmodur[®] VPPU 60RE11 (полиизоцианат фирмы Bayer MaterialScience AG; смесь дифенилметандиизоцианата и полифениленпол

иметиленполиизоцианата; содержание NCO-групп 32,6% масс; вязкость при 25°C: 20 мПа·с) с 6 г DY 9577® (трихлор(N,N-диметилоктиламин)бор фирмы Huntsman Corporation, Т.пл. 25-36°C), добавляли к полиоловой композиции и дегазировали при перемешивании в течение 5 минут при 1 мбар. После этого с помощью реакционной смеси изготавливали усиленный волокнами конструктивный элемент по способу инъекционного формования с помощью вакуума.

Пример для сравнения 3

30 г простого полиэфирполиола с ОН-числом 380 мг КОН/г и функциональностью 3 (вязкость при 25°C: 600±50 мПа·с; триметилолпропан в качестве инициатора; на основе пропиленоксида) смешивали с 30 г Euperox® 710 (эпихлоргидриновая смола на основе бисфенола А со средней молекулярной массой ≤700 г/моль; эпексидный эквивалент 183-189 г/экв.; вязкость при 25°C: 10000-12000 мПа·с) и дегазировали в течение 60 минут при давлении 1 мбар. После этого добавляли 53,03 г Desmodur® VPPU 60RE11 (полиизоцианат Bayer MaterialScience AG; смесь дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметилениполиизоцианата; содержание NCO-групп 32,6% масс; вязкость при 25°C: 20 мПа·с) и дегазировали при перемешивании в течение 5 минут при 1 мбар. После этого с помощью реакционной смеси изготавливали усиленный волокнами конструктивный элемент по способу инъекционного формования с помощью вакуума (VARTM).

Пример для сравнения 4

60 г простого полиэфирполиола с ОН-числом 56 мг КОН/г и функциональностью 2 (вязкость при 25°C: 400±50 мПа·с; 1,2-пропиленгликоль в качестве инициатора; на основе пропиленоксида) смешивали с 26 г Euperox® 710 (эпихлоргидриновая смола на основе бисфенола А со средней молекулярной массой ≤700 г/моль; эпексидный эквивалент 183-189 г/экв.; вязкость при 25°C: 10000-12000 мПа·с) и 250 частей на млн сложного метилового эфира пара-толуолсульфокислоты и дегазировали в течение 60 минут при давлении 1 мбар. После этого смешивали 214 г Desmodur® VPPU 60RE11 (полиизоцианат Bayer MaterialScience AG; смесь дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметилениполиизоцианата; содержание NCO-групп 32,6% масс; вязкость при 25°C: 20 мПа·с) с 38,5 г DY 9577® (трихлор(N,N-диметилоктиламин)бор фирмы Huntsman Corporation, Т.пл. 25-36°C), добавляли к полиоловой композиции и дегазировали при перемешивании в течение 5 минут при 1 мбар. Изготовление усиленного волокнами конструктивного элемента по способу RTM с помощью этой реакционной смеси было невозможно.

Пример для сравнения 5

60 г простого полиэфирполиола с ОН-числом 56 мг КОН/г и функциональностью 2 (вязкость при 25°C: 400±50 мПа·с; 1,2-пропиленгликоль в качестве инициатора; на основе пропиленоксида) смешивали с 26 г Euperox® 710 (эпихлоргидриновая смола на основе бисфенола А со средней молекулярной массой ≤700 г/моль; эпексидный эквивалент 183-189 г/экв.; вязкость при 25°C: 10000-12000 мПа·с) и 250 частей на млн сложного метилового эфира пара-толуолсульфокислоты и дегазировали в течение 60 минут при давлении 1 мбар. После этого смешивали 103,6 г Desmodur® VPPU 60RE11 (полиизоцианат Bayer MaterialScience AG; смесь дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметилениполиизоцианата; содержание NCO-групп 32,6% масс; вязкость при 25°C: 20 мПа·с) с 6 г DY 9577® (трихлор(N,N-диметилоктиламин)бор фирмы Huntsman Corporation, Т.пл. 25-36°C), добавляли к полиоловой композиции и дегазировали при

перемешивании в течение 5 минут при 1 мбар. Вязкость этой реакционной смеси непосредственно после смешивания составляла 1850 мПа·с при 25°C и очень быстро становилась больше. Поэтому изготовление усиленного волокнами конструктивного элемента по способам RTM и VARTM было невозможным.

Пример для сравнения в

60 г простого полиэфирполиола с ОН-числом 56 мг КОН/г и функциональностью 2 (вязкость при 25°C: 400±50 мПа·с; 1,2-пропиленгликоль в качестве инициатора; на основе пропиленоксида) смешивали с 26 г Euperox® 710 (эпихлоргидриновая смола на основе бисфенола А со средней молекулярной массой ≤700 г/моль; эпоксидный эквивалент 183-189 г/экв.; вязкость при 25°C: 10000-12000 мПа·с) и 250 частей на млн сложного метилового эфира ларз-толуолсульфокислоты и дегазировали в течение 60 минут при давлении 1 мбар. После этого смешивали 214 г Desmodur® VPPU 60RE11 (полиизоцианат Bayer MaterialScience AG; смесь дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметилениполиизоцианата; содержание NCO-групп 32,6% масс; вязкость при 25°C: 20 мПа·с) с 2,95 г Desmorapid DB (N,N-диметилбензиламин фирмы Rhein Chemie Rheinau GmbH, жидкий при комнатной температуре), добавляли к полиоловой композиции и дегазировали при перемешивании в течение 5 минут при 1 мбар. Вязкость в процессе изготовления усиленного волокнами конструктивного элемента по способам RTM и VARTM увеличивалась слишком быстро и препятствовала изготовлению волокнистых композиционных конструктивных элементов.

Пример для сравнения 7

60 г простого полиэфирполиола с ОН-числом 56 мг КОН/г и функциональностью 2 (вязкость при 25°C: 400±50 мПа·с; 1,2-пропиленгликоль в качестве инициатора; на основе пропиленоксида) смешивали с 26 г Euperox® 710 (эпихлоргидриновая смола на основе бисфенола А со средней молекулярной массой ≤700 г/моль; эпоксидный эквивалент 183-189 г/экв.; вязкость при 25°C: 10000-12000 мПа·с) и 250 частей на млн сложного метилового эфира ларз-толуолсульфокислоты и дегазировали в течение 60 минут при давлении 1 мбар. После этого смешивали 20,7 г Desmodur® VPPU 60RE11 (полиизоцианат Bayer MaterialScience AG; смесь дифенилметандиизоцианата и полифениленполиметилениполиизоцианата; содержание NCO-групп 32,6% масс; вязкость при 25°C: 20 мПа·с) с 6 г DY 9577® (трихлор(N,N-диметилоктиламин)бор фирмы Huntsman Corporation, Т.пл. 25-36°C), добавляли к полиоловой композиции и дегазировали при перемешивании в течение 5 минут при 1 мбар. Вязкость этой реакционной смеси непосредственно после смешивания составляла 2060 мПа·с при 25°C и очень быстро становилась больше. Поэтому изготовление волокнистых композиционных конструктивных элементов по способам RTM и VARTM было невозможным.

Примеры	1 (RTM – формова- ние пропиткой смолой)	2 (VARTM – инжекцион- ное формова- ние с помощью вакуума)	3* (VARTM) (согласно международ ной заявке WO 2012 /022683)	4* (RTM)
Эквивалентное соотношение NCO/OH	12,4	12,4	1,4	12,4
Эквивалентное соотношение NCO/эпоксид	11,4	11,4	2,6	11,4
Эквивалентное соотношение эпоксид/катализатор	6,4	6,4	-	1
Вязкость (непосредственно после смешивания) [мПа·с]	120	120	105	150
Вязкость (60 мин после смешивания) [мПа·с]	320	320	4230	350
Вязкость спустя 24 ч после смешивания (жизнеспособность) [мПа·с]	340	340	твердая	>50 000

Время извлечения из формы [мин]	15 (130 °C)	360 (80 °C)	600 (80 °C)	не затвердевает (130 °C)
Температура начала тепловой деформации (HDT) согласно стандарту DIN ISO 75 [8 МПа]	> 250 °C	-	-	-
Испытания на воспламеняемость (испытания малым пламенем согласно стандарту DIN 53438-2)	выдержано	выдержано	не выдержано	-
Температура перехода в стекловидное состояние T_g [°C] согласно стандарту DIN EN ISO 53765	146	146	80	-
Модуль упругости E согласно стандарту DIN ISO 3597-2	25400	-	-	-
Содержание стеклянных волокон согласно стандарту DIN EN ISO 1172 [% масс.]	75,0	65,0	64,0	-
Прочность при изгибе [МПа]	770 (согласно ISO 178)	862 (согласно ISO 3597-2)	855 (согласно ISO 3597-2)	-
Деформация при изгибе [%]	3,20 (согласно ISO 178)	3,23 (согласно ISO 3597-2)	3,08 (согласно ISO 3597-2)	-
Прочность при межслоевом сдвиге, направление 0° (короткая балка)	54,40 (согласно ISO 14130)	40,2 (согласно ISO 3597-4)	43,76 (согласно ISO 3597-4)	-

***Примеры для сравнения**

Примеры		5*	6*	7*
Эквивалентное	соотношение	6,0	12,4	1,2
NCO/ОН				
Эквивалентное	соотношение	5,74	11,4	1,15
NCO/эпоксид				
Эквивалентное	соотношение	6,4	6,4	6,4
эпоксид/катализатор				
Вязкость (непосредственно после смешивания) [мПа·с]		1850 (25 °С)	150 (25 °С)	2060 (25 °С)
Вязкость (60 мин после смешивания) [мПа·с]		3100	твердый	твердый
Вязкость 24 ч спустя после смешивания (жизнеспособность) [мПа·с]		твердый	твердый	твердый

*** Примеры для сравнения**

Пример 1 согласно изобретению дает плотный и оптически прозрачный композиционный конструктивный элемент, который обладает очень хорошими механическими свойствами (модуль упругости E превышает 25400 МПа, деформация при изгибе выше 3,20% и значение температуры начала тепловой деформации - HDT (от англ. Heat Distortion Temperature) выше 250°C). Для изготовления усиленных волокнами композиционных конструктивных элементов, прежде всего, необходима очень низкая вязкость, поскольку благодаря этому волокнистая однонаправленная ткань или соответственно полотно легче и лучше пропитывается или насыщается, а формы могут заполняться заметно быстрее и равномернее. Это делает возможным более короткую длительность цикла обработки, поскольку только формы загружаются менее продолжительное время. К тому же, именно для больших волокнистых композиционных конструктивных элементов желательна длительная жизнеспособность. В примере 1 согласно изобретению жизнеспособность составляет более чем 24 часа. За это время вязкость системы едва увеличивалась. При 130°C конструктивный элемент очень быстро отверждался. Дополнительная термическая обработка волокнистого композиционного конструктивного элемента по сравнению с конструктивным элементом из примера для сравнения 3 не требовалась.

Пример для сравнения с системой из уровня техники, соответствующей международной заявке WO 2012/022683, в соответствии с процессом RTM был невозможен, поскольку вязкость системы возрастала слишком быстро и необходимое смачивание стеклянных волокон было неудовлетворительным.

Пример 1 повторяли. Правда, конструктивный элемент в примере 2 изготавливали в соответствии со способом VARTM.

В примере для сравнения 3 работали с молярным соотношением NCO/ОН, составляющим 1,4. Поскольку реакция была слишком быстрой, работали без катализатора. Вязкость в примере для сравнения 3 спустя 30 минут после смешивания при 25°C уже составляла 4230 мПа·с. По причине быстро увеличивающейся вязкости процесс заполнения длится дольше, длительность цикла обработки заметно

увеличивается и отдельная форма используется дольше, что приводит к заметно более высоким затратам. Кроме того, смачивание волокон при более высокой вязкости является затруднительным, из-за чего в готовом волокнистом композиционном конструктивном элементе может происходить расслаивание.

5 Навески и соотношения в примере для сравнения 4 соответствуют тем же из примера 1, за исключением того, что эквивалентное соотношение эпоксида и скрытого катализатора было уменьшено с 6,4 до 1 путем того, что было увеличено количество добавленного катализатора. Жизнеспособность в данном случае укорачивается почти на 40%. К тому же, матрица при 130°C не может затвердевать полностью. Также спустя
10 60 минут при 130°C материал частично присутствует без полимерной сшивки. Таким образом, не смогли получить готового волокнистого композиционного конструктивного элемента.

В примере для сравнения 5 в сопоставлении с примером 1 согласно изобретению эквивалентное соотношение NCO/OH было понижено с 12,4 до 6 путем того, что
15 снижалось количество использованного изоцианата (Desmodur® VPPU 60RE11). Соответственно понижалось эквивалентное соотношение NCO/эпоксид, с 11,4 до 5,74. Как следствие понижения эквивалентного соотношения NCO/OH начальная вязкость составляла примерно 1850 мПа·с при 25°C и, таким образом, делала невозможным
20 гомогенное заполнение формы. В частности, при высоких вязкостях соединение смолы матрицы с волокнами заметно затруднено. К тому же, система из примера для сравнения 5 не предлагала длительной жизнеспособности при открытой выдержке, превышающей 24 часа при комнатной температуре, как в случае примера 1 согласно изобретению, а уже спустя 4 часа присутствовала в твердом виде. Готового волокнистого
25 композиционного конструктивного элемента изготовить не смогли. Следовательно, также не могли определяться другие механические свойства.

Навески и соотношения в примере для сравнения 6 соответствовали тем же из примера 1, за исключением того, что вместо скрытого катализатора Dy 9577® применялось соответствующее молярное количество нескрытого катализатора, в данном случае
30 Desmorapid DB. В этом случае также вязкость реакционной смеси возрастала очень быстро, что делало невозможным гомогенное заполнение формы, без дефектов. В этом случае жизнеспособность при открытой выдержке укорачивалась лишь до 25 мин и, таким образом, была более чем на 23 часа меньше, чем в примере 1 согласно изобретению. Готового волокнистого композиционного конструктивного элемента
35 получить не смогли. Следовательно, также не могли определяться другие механические свойства.

В примере для сравнения 6 в сопоставлении с примером 1 согласно изобретению понижали эквивалентное соотношение NCO/OH с 12,4 до 1,2, снижая количество
использованного изоцианата (Desmodur® VPPU 60RE11). Соответственно понижалось
40 эквивалентное соотношение NCO/эпоксид, с 11,4 до 1,15. Как следствие понижения эквивалентного соотношения NCO/OH начальная вязкость составляла примерно 2060 мПа·с при 25°C и в течение нескольких минут очень сильно возрастала, и, таким образом, делала невозможным гомогенное заполнение формы. К тому же, система из примера для сравнения 6 предоставляла лишь весьма незначительную жизнеспособность при
45 открытой выдержке, составляющую меньше 12 минут. Готового волокнистого композиционного конструктивного элемента получить не смогли. Следовательно, также не могли определяться другие механические свойства.

Очень хорошие механические характеристики и температура HDT (начала тепловой

деформации), превышающая 250°C, в комбинации с очень низкой начальной вязкостью, составляющей 120 мПа·с, и неизменно низкой вязкостью на протяжении длительного промежутка времени, что ведет к высокой производительности при изготовлении больших усиленных волокнами конструктивных элементов, достигались только с

5 примерами, соответствующими изобретению.

В случае примеров согласно изобретению 1 и 2 самозатухание наступало спустя 55 секунд после удаления пламени, а высота пламени составляла максимально 60 мм. В противоположность этому, в случае примера для сравнения 3 самозатухания не обнаруживалось, а высота пламени была больше 150 мм. Таким образом,

10 конструктивный элемент из примера для сравнения 3 не выдержал испытаний на воспламеняемость.

(57) Формула изобретения

1. Волокнистые композиционные конструктивные элементы на полиизоциануратной и полиуретановой основе, содержащие один или несколько волокнистых слоев, которые пропитаны полиуретаном и полиизоциануратом, причем полиуретан и полиизоцианурат получают из реакционной смеси, которая состоит из

15

- А) одного или нескольких полиизоцианатов,
- В) одного или нескольких простых полиэфирполиолов,
- 20 С) одного или нескольких полиэпоксидов,
- Д) одного или нескольких скрытых катализаторов,
- Е) при необходимости добавок и
- Ф) при необходимости волокнистого материала,

20

причем эта смесь при 25°C имеет вязкость от 20 до 500 мПа·с, предпочтительно от 50 до 400 мПа·с, особенно предпочтительно от 60 до 350 мПа·с (измеренную согласно стандарту DIN EN ISO 1342), соотношение числа NCO-групп компонента А) и числа ОН-групп компонента В) от 10:1 до 16:1, предпочтительно от 11:1 до 14:1, соотношение числа NCO-групп компонента А) и числа эпоксидных групп компонента С) от 2:1 до 25:1, предпочтительно от 7:1 до 15:1, наиболее предпочтительно от 10:1 до 14:1 и

25

30

молярное соотношение числа эпоксидных групп компонента С) и числа молей скрытого катализатора компонента Д) от 1,1:1 до 12:1, предпочтительно от 3:1 до 10:1, наиболее предпочтительно от 5:1 до 7:1.

2. Способ изготовления волокнистых композиционных конструктивных элементов по п. 1, причем

35

- а) получают смесь из
- А) одного или нескольких полиизоцианатов,
- В) одного или нескольких простых полиэфирполиолов,
- С) одного или нескольких полиэпоксидов,
- Д) одного или нескольких скрытых катализаторов,
- 40 Е) при необходимости добавок,
- Ф) при необходимости волокнистого материала,

40

причем эта смесь при 25°C имеет вязкость от 20 до 500 мПа·с, предпочтительно от 50 до 400 мПа·с, особенно предпочтительно от 60 до 350 мПа·с (измеренную согласно стандарту DIN EN ISO 1342), соотношение числа NCO-групп компонента А) и числа ОН-групп компонента В) от 10:1 до 16:1, предпочтительно от 11:1 до 14:1, соотношение числа NCO-групп компонента А) и числа эпоксидных групп компонента С) от 2:1 до 25:1, предпочтительно от 7:1 до 15:1, наиболее предпочтительно от 10:1 до 14:1 и

45

молярное соотношение эпоксидных групп компонента С) и числа молей скрытого

катализатора компонента D) от 1,1:1 до 12:1, предпочтительно от 3:1 до 10:1, наиболее предпочтительно от 5:1 до 7:1,

b) в половину пресс-формы помещают волокнистый материал,

5 c) в эту пресс-форму вводят смесь, полученную в пункте а), причем волокнистый материал, загруженный на стадии b), пропитывают,

d) смесь отверждают при температуре от 50°C до 170°C, предпочтительно от 110°C до 140°C, причем волокнистый материал используют на стадии b).

10

15

20

25

30

35

40

45