

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Februar 2012 (23.02.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/022683 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/40* (2006.01) *C08G 18/58* (2006.01)  
*C08G 18/48* (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/063907

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. August 2011 (12.08.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 039 346.0  
16. August 2010 (16.08.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LINDNER, Stefan** [DE/DE]; Hansaring 93, 50670 Köln (DE). **FRANKEN, Klaus** [DE/DE]; Wagnerstr. 14, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **PASSMANN, Dirk** [DE/DE]; Matzenbergstr. 148, 46145 Oberhausen (DE). **NORDMANN, Peter** [DE/DE]; Bahnhofstr. 37, 41539 Dormagen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/022683 A1

(54) Title: FIBER COMPOSITE COMPONENT AND A PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : FASERVERBUNDBAUTEIL UND EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The present invention relates to flat fiber composite components obtainable by impregnating fibers with a reactive resin mixture of polyisocyanates, polyepoxides, polyols and optionally additives, and to a process for production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flächige Faserverbundbauteile, die durch Tränken von Fasern mit einer Reaktionsharzmischung aus Polyisocyanaten, Polyepoxiden, Polyolen sowie gegebenenfalls Additiven erhältlich sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

### Faserverbundbauteil und ein Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft flächige Faserverbundbauteile, die durch Tränken von Fasern mit einer Reaktionsharzmischung aus Polyisocyanaten, Polyepoxiden, Polyolen sowie gegebenenfalls Additiven erhältlich sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5 Faserverstärkte Kunststoffe werden als Konstruktionsmaterial verwendet, da diese eine hohe mechanische Festigkeit verbunden mit geringem Gewicht aufweisen. Dabei besteht das Matrixmaterial üblicherweise aus ungesättigten Polyesterharzen, Vinylesterharzen und Epoxidharzen.

DE4416323 beschreibt wärmehärtbare Reaktionsharzgemische, die organische Polyisocyanate, Epoxidgruppen aufweisende organische Verbindungen und Gemische aus bestimmten tertiären  
10 Aminen (Katalysatoren) enthalten. Die Reaktionsharzgemische werden bei Temperaturen bis zu 80°C angehärtet und bei Temperaturen von 100 bis 200 °C nachgehärtet. Nachteil bei diesen Reaktionsharzgemischen ist, dass sie erst bei hohen Temperaturen aushärten und lange Zykluszeiten haben, was zu hohen Energie- und Herstellungskosten führt.

WO2008/147641 beschreibt die Herstellung einer ausgehärteten Zusammensetzung, die aus blockierten  
15 Isocyanaten, einem Epoxyharz und einem Katalysator hergestellt wird, wobei mindestens ein Oxazolidon- und Isocyanuratrings gebildet wird. Die Zusammensetzung kann als Lack oder zur Herstellung von Kompositmaterialien verwendet werden. Nachteilig an dieser Zusammensetzung ist, dass in einem mehrstufigen Prozess erst das Polyurethanprepolymer hergestellt werden muss, das dann zu einem blockierten Prepolymer umgesetzt wird, das als Reaktivharzkomponente eingesetzt werden kann.

20 US5480958 beschreibt Polyepoxid-Harze, die ein Polyepoxidharz aus einem Polyglycidylether eines Phenols und einem Oxazolidonhärter unter Verwendung eines latenten Härter und Beschleunigers erhalten werden. Die Oxazolidonhärter (Epoxy-terminierten Urethanprepolymere) werden aus einem NCO-terminierten Urethanprepolymer und einem Polyepoxid hergestellt. Das NCO-terminierte Urethanprepolymer wird aus einem Polyisocyanat und einem Polyol hergestellt. Die eingesetzten  
25 Epoxy-terminierten Urethane haben Viskositäten von über 400 bis 600 Poise. Die Polyepoxidharze werden bei der Herstellung von Platinen eingesetzt. Nachteilig hierbei ist, dass die eingesetzten Epoxy-terminierten Urethane eine hohe Viskosität haben, was die Verarbeitung erschwert.

Faserverbundwerkstoffe können beispielsweise im Flugzeugbau, im Automobilbau oder in Rotorblättern von Windkraftanlagen eingesetzt werden.

30 Es können die bekannten Verfahren zur Herstellung von Faserverbundbauteilen genutzt werden, wie z.B. Handlaminieren, Spritzpressen, Harzinjektionsverfahren (=Resin Transfer Moulding) oder

vakuumentstützte Infusionsverfahren (beispielsweise VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding)) oder die Prepregtechnologie.

Die bisherigen Verfahren haben den Nachteil, dass es sehr lange dauert, bis die Reaktivharzmischung ausgehärtet ist, was zu einer geringen Produktivität führt. Zur Erhöhung der Produktivität ist es nötig, die Zykluszeit bei der Herstellung zu verringern. Dabei ist es wichtig, dass das Reaktionsharzgemisch lange dünnflüssig ist, um die Fasern komplett zu tränken. Auf der anderen Seite sollte die Härtezeit möglichst kurz sein, um die Zykluszeit zu verringern. Aus wirtschaftlichen Gründen ist eine niedrige Aushärtemperatur wünschenswert, da sich dadurch Energiekosten sparen lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Matrixmaterial zur Verfügung zu stellen, das eine gute Tränkung und Benetzung der Fasern ermöglicht und gleichzeitig eine schnelle Aushärtung und gute mechanische Eigenschaften gewährleistet.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch Faserverbundbauteile gelöst werden, die aus Faserschichten und einer Reaktionsharzmischung aus Polyisocyanaten, Polyepoxiden, Polyolen sowie gegebenenfalls üblichen Additiven erhältlich sind.

Gegenstand der Erfindung sind flächige Faserverbundbauteile enthaltend eine Faserschicht, die mit Polyurethan getränkt ist, wobei das Polyurethan aus einem Reaktionsgemisch erhältlich ist, das aus

A) einem oder mehreren Polyisocyanaten

B) einem oder mehreren Polyolen

C) einem oder mehreren Polyepoxiden und

D) gegebenenfalls Additiven besteht,

wobei die Mischung bei 35°C eine Viskosität von 50 bis 500 mPas, bevorzugt 70 bis 250 mPas, besonders bevorzugt 70 bis 150 mPas und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der OH-Gruppen der Komponente B) von 1,3:1 bis 10:1, bevorzugt 1,5:1 bis 3:1, und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der Epoxidgruppen der Komponente C) von 1,1:1 bis 10:1, bevorzugt 1,2:1 bis 4:1 aufweist.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyurethan enthält im Prinzip keine Oxazolidinongruppen. Sollten wider Erwarten doch unerwünschte Oxazolidinongruppen im Polyurethan durch untergeordnete Nebenreaktion auftreten, so liegt deren Gehalt unter 1 Gew.-%, bezogen auf Polyurethan. Die Oxazolidinongruppen entstehen, wenn Polyisocyanate mit Epoxiden reagieren.

Die Viskosität wird entsprechend den Angaben im Beispielteil bestimmt.

Das erfindungsgemäße Verbundbauteil weist bevorzugt auf einer Seite der Polyurethan enthaltenden Faserschicht eine sogenannte Distanzmaterialschicht und eine Polyurethan enthaltende Faserschicht auf, die bevorzugt dasselbe Polyurethan wie die erstgenannte Faserschicht aufweist.

5 Bevorzugte Faserverbundbauteile weisen auf einer Seite der Polyurethan enthaltenden Faserschicht eine oder mehrere Schutz- oder Dekorschichten auf. Bei den Schutzschichten handelt es sich bevorzugt um eine oder mehrere Gelcoatschichten, vorzugsweise aus Polyurethan(PUR)-, Epoxid-, ungesättigten Polyester- oder Vinylesterharzen.

10 Ein bevorzugtes Faserverbundbauteil weist auf der der Gelcoatschicht gegenüberliegenden Seite der Polyurethan enthaltenden Faserschicht eine sogenannte Distanzschicht auf, worauf eine weitere Polyurethan enthaltende Faserschicht folgt, die bevorzugt dasselbe Polyurethan wie die erstgenannte Faserschicht aufweist.

Beispielsweise besteht die Distanzschicht aus Balsaholz, PVC-Schaum, PET-Schaum oder PUR-Schaum. Die Distanzschicht kann vollflächig oder teilflächig auf der Faserschicht ausgebildet sein. Außerdem kann sie über die Fläche eine unterschiedliche Dicke aufweisen.

15 Besonders bevorzugt ist ein Faserverbundbauteil, welches in der Faserschicht ein Polyurethan aufweist, das aus 40-60 Gew.-%, bevorzugt 45-55 Gew.-% Polyisocyanaten, 10-45 Gew.-%, bevorzugt 15-40 Gew.-% Polyolen, 10-30 Gew.-%, bevorzugt 15-25 Gew.-% Polyepoxiden und 0-5 Gew.-%, bevorzugt 1-3 Gew.-% Additiven erhältlich ist, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

20 Der Faseranteil im Faserverbundteil beträgt vorzugsweise mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Faserverbundbauteils. Der Faseranteil kann bei Glasfasern beispielsweise durch Veraschung nachträglich bestimmt und die Einwaage kontrolliert werden.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen flächigen Faserverbundbauteile, wobei

a) eine Mischung aus

A) einem oder mehreren Polyisocyanaten

B) einem oder mehreren Polyolen

C) einem oder mehreren Polyepoxiden und

30 D) gegebenenfalls Additiven

hergestellt wird, wobei die Mischung bei 35 °C eine Viskosität von 50 bis 500 mPas, bevorzugt 70 bis 250 mPas, besonders bevorzugt 70 bis 150 mPas und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der OH-Gruppen der Komponente B) von 1,3:1 bis 10:1, bevorzugt 1,5:1 bis 3:1, und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der Epoxidgruppen der Komponente C) von 1,1:1 bis 10:1, bevorzugt 1,2:1 bis 4:1, aufweist,

b) ein Fasermaterial in einer Werkzeughälfte vorgelegt wird,

c) die unter a) hergestellte Mischung in das Fasermaterial aus b) zur Herstellung eines getränkten Fasermaterials eingebracht wird,

d) das getränkte Fasermaterial bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, bevorzugt von 70 bis 90°C, aushärtet.

Vorzugsweise wird die Werkzeughälfte mit einem Trennmittel versehen, bevor das Fasermaterial eingebracht wird. Es können weitere Schutz- oder Dekor-Schichten vor dem Einbringen des Fasermaterials in die Werkzeughälfte eingetragen werden, wie beispielsweise eine oder mehrere Gelcoatschichten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird auf das Fasermaterial, das sich bereits in der Werkzeughälfte befindet, eine sogenannte Distanzschicht und darauf eine weitere Fasermaterialschicht, aus beispielsweise Fasermatten, Fasergewebe oder Faserlege, aufgebracht. Anschließend wird die Polyurethanmischung in die Schichten gegossen. Die Distanzschicht besteht beispielsweise aus Balsaholz, Polyvinylchlorid(PVC)-Schaum, Polyethylen(PET)-Schaum oder Polyurethan(PUR)-Schaum.

Vorzugsweise wird nach dem Einlegen des Fasermaterials in die Werkzeughälfte eine Folie auf das Fasermaterial gelegt, Vakuum zwischen der Folie und der Werkzeughälfte erzeugt und durch die Folie die Reaktionsmischung eingetragen (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)). Durch dieses Verfahren lassen sich auch große Bauteile wie Rotorblätter von Windkraftanlagen herstellen. Falls erforderlich können zwischen der Folie und dem Fasermaterial noch sogenannte Fließhilfen (z.B. in Form von druckstabilen, aber harzdurchlässigen Matten) eingebracht werden, die nach der Aushärtung wieder entfernt werden können.

Beim ebenfalls bevorzugten RTM-Verfahren (Resin Transfer Molding) wird anstelle der vakuumfesten Folie mit einem Werkzeuggegenstück die Form geschlossen und die Harzmischung gegebenenfalls unter Druck in die Form gegeben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Reaktionsharzmischungen haben niedrige Viskositäten, lange Verarbeitungszeiten und weisen kurze Aushärtezeiten bei niedrigen Aushärtetemperaturen auf und ermöglichen so die schnelle Fertigung von Faserverbundbauteilen.

5 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Reaktionsharzmischungen ist das verbesserte Verarbeitungsverhalten durch eine schnelle Verträglichkeit der Mischung aus Polyol und Polyepoxid mit dem Polyisocyanat. Bei den bisher verwendeten unkatalysierten Systemen aus Polyisocyanat und Polyolen müssen die Komponenten vorab für mehrere Minuten vermischt werden, da erst durch die beginnende Urethanbildung eine Verträglichkeit der Komponenten und eine Homogenität der Mischung erreicht wird, die für die Verarbeitung notwendig ist, da es ansonsten zu unvollständiger Härtung oder zu inhomogenen Produkten kommt. Die Komponenten der  
10 Reaktionsharzmischungen können bei 20 bis 50 °C, bevorzugt bei 30 bis 40 °C, gemischt und auf das Fasermaterial aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionsmischung kann auf Gießmaschinen mit Statikmischern oder mit dynamischen Mischern verarbeitet werden, da nur eine kurze Mischzeit benötigt wird.  
15 Dies ist bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Faserverbundbauteile von großem Vorteil, da die Reaktivharzmischung für eine gute Tränkung möglichst dünnflüssig sein muss. Eine Mischung, die erst vorab für einige Minuten vermischt werden muß, zeigt durch die Bildung von Urethangruppen bereits eine zu hohe Viskosität.

Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die Verwendung von Polyepoxiden in Kombination mit Polyisocyanaten und Polyolen die Anbindung der Reaktionsharzmischung an die Fasern, insbesondere Glasfasern deutlich verbessert ist. Diese Anbindung der Fasern an das Matrixmaterial (beschrieben durch die Messgröße „interlaminare Scherfestigkeit“) trägt entscheidend zu den mechanischen Eigenschaften des Faserverbundbauteiles bei. Daher ist diese interlaminare Scherfestigkeit eine entscheidende Größe für den Verbund aus Fasermaterial und Matrixmaterial.  
20

25 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Reaktionsmischung ist, dass sie in einem einstufigen Prozess verarbeitet werden kann und eine niedrige Aushärtungstemperatur von unter 120 °C ausreichend ist.

Als Polyisocyanatkomponente A) kommen die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und insbesondere aromatischen Di- und/oder Polyisocyanate zum Einsatz. Beispiele solcher geeigneten  
30 Polyisocyanate sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,5-Pentandiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomeregehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'-und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiiso-

cyanat (MDI) und/oder höhere Homologe (pMDI), 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)benzol (XDI). Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können anteilig auch modifizierte Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Allophanat- oder Biuretstruktur eingesetzt werden. Als Iso-

5 cyanat wird vorzugsweise Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (pMDI) verwendet. Die Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (pMDI) haben einen bevorzugten Monomergehalt von zwischen 60 und 100 Gew.-%, bevorzugt zwischen 70 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80 und 90 Gew.-%. Der NCO-Gehalt des ver-

10 wendeten Polyisocyanates sollte vorzugsweise über 25 Gew.-%, bevorzugt über 30 Gew.-%, besonders bevorzugt über 32 Gew.% liegen. Die Viskosität des Isocyanates sollte vorzugsweise  $\leq 150$  mPas (bei 25°C), bevorzugt  $\leq 50$  mPas (bei 25°C) und besonders bevorzugt von  $\leq 30$  mPas (bei 25°C) sein.

Die Polyole B) können beispielsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von  $\geq 62$  g/mol bis

15  $\leq 8000$  g/mol, bevorzugt von  $\geq 90$  g/mol bis  $\leq 5000$  g/mol und besonders bevorzugt von  $\geq 92$  g/mol bis  $\leq 1000$  g/mol aufweisen. Die OH-Zahl der Komponente B) gibt im Falle eines einzelnen zugesetzten Polyols dessen OH-Zahl an. Im Falle von Mischungen wird die zahlenmittlere OH-Zahl angegeben. Dieser Wert kann anhand von DIN 53240 bestimmt werden. Die Polyolformulierung enthält vorzugsweise als Polyole solche, die eine zahlenmittlere OH-Zahl von 200 bis 1830

20 mg KOH/g, bevorzugt von 300 bis 1000 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 350 bis 500 mg KOH/g aufweisen. Die Viskosität der Polyole ist vorzugsweise  $\leq 800$  mPas (bei 25°C). Vorzugsweise haben die Polyole mindestens 60 % sekundäre OH-Gruppen, bevorzugt mindestens 80 % sekundäre OH-Gruppen und besonders bevorzugt 90 % sekundäre OH-Gruppen. Polyetherpolyole auf Basis Propylenoxid sind besonders bevorzugt. Bevorzugt haben die eingesetzten

25 Polyole eine mittlere Funktionalität von 2,0 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,5 bis 3,5.

Erfindungsgemäß können Polyetherpolyole, Polyesterpolyole oder Polycarbonatpolyole eingesetzt werden, bevorzugt sind Polyetherpolyole. Erfindungsgemäß verwendbare Polyetherpolyole sind beispielsweise Polytetramethylenglykolpolyether, wie sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind. Ebenfalls geeignete Polyetherpolyole sind

30 Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxide an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle. Geeignete Startermoleküle sind zum Beispiel Wasser, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Propylen-glykol, Pentaerythrit, Sorbit, Saccharose, Ethylendiamin, Toluoldiamin, Triethanolamin, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger

35 Polyole mit Dicarbonsäuren oder Hydroxylgruppen aufweisende Öle. Die Viskosität der Polyole ist

vorzugsweise  $\leq 800$  mPas (bei 25°C). Vorzugsweise haben die Polyole mindestens 60 % sekundäre OH-Gruppen, bevorzugt mindestens 80 % sekundäre OH-Gruppen und besonders bevorzugt 90 % sekundäre OH-Gruppen. Polyetherpolyole auf Basis Propylenoxid sind besonders bevorzugt.

Die Polyole B) können auch Fasern, Füllstoffe und Polymere enthalten.

5 Als Polyepoxide C) sind niedrigviskose aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Epoxide sowie deren Mischungen besonders gut geeignet. Die Polyepoxide können durch Umsetzung von Epoxiden, beispielsweise Epichlorhydrin, mit Alkoholen dargestellt werden. Als Alkohole können beispielsweise Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, Cyclohexandimethanol, Phenol-Formaldehyd-Harze, Kresol-Formaldehyd-Novolake, Butandiol, Hexandiol, Trimethylolpropan oder Polyetherpolyole eingesetzt werden. Es können auch Glycidylester, beispielsweise von Phthalsäure, Iso-  
10 phthalsäure oder Terephthalsäure sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Epoxide können auch durch die Epoxidierung von Doppelbindungen enthaltenden organischen Verbindungen hergestellt werden, beispielsweise durch die Epoxidierung von fetten Ölen, wie Sojaöl, zu epoxidier-  
15 tem Sojaöl. Die Polyepoxide können auch monofunktionelle Epoxide als Reaktivverdünner enthalten. Diese können durch die Reaktion von Alkoholen mit Epichlorhydrin hergestellt werden, beispielsweise Monoglycidylether von C4-C18 Alkoholen, Cresol, p-tert.-Butylphenol. Weitere einsetz-  
20 bare Polyepoxide sind beispielsweise in „Handbook of Epoxy resins“ von Henry Lee und Kris Neville, McGraw-Hill Book Company, 1967, beschrieben. Bevorzugt werden Glycidylether von Bisphenol A eingesetzt, die ein Epoxidäquivalentgewicht im Bereich von 170 – 250 g/eq, beson-  
ders bevorzugt mit einem Epoxidäquivalentgewicht im Bereich von 176 bis 196 g/eq haben. Der Epoxidäquivalentwert kann nach ASTM D-1652 bestimmt werden. Beispielsweise kann hierfür das  
Eurepox 710 oder das Araldite® GY-250 eingesetzt werden.

Gegebenenfalls können Additive D) zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Katalysatoren, Entlüfter, Entschäumer, Füllstoffe und Verstärkungstoffe. Weitere bekannte  
25 Additive und Zusatzmittel können bei Bedarf verwendet werden. Besonders bevorzugt sind latente Katalysatoren, die erst bei 50 bis 100°C katalytisch aktiv sind.

Als Fasermaterial können beschlichtete oder unbeschlichtete Fasern, beispielsweise Glasfasern, Kohlefasern, Stahl- bzw. Eisenfasern, Naturfasern, Aramidfasern, Polyethylenfasern, Basaltfasern oder Carbon Nanotubes (CNTs) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Die  
30 Fasern können als Kurzfasern mit einer Länge von 0,4 bis 50 mm verwendet werden. Bevorzugt sind endlosfaserverstärkte Verbundbauteile durch den Einsatz von kontinuierlichen Fasern. Die Fasern in der Faserschicht können unidirektional, regellos verteilt oder verwoben angeordnet sein. In Bauteilen mit einer Faserschicht aus mehreren Lagen besteht die Möglichkeit der Faserorientierung von Lage zu Lage. Hierbei kann man unidirektionale Faserschichten, Kreuzverbundschichten

oder multidirektionale Faserschichten herstellen, wobei unidirektionale oder verwebte Lagen übereinander geschichtet werden. Besonders bevorzugt werden Faser-Halbzeuge als Fasermaterial, wie beispielsweise Gewebe, Gelege, Geflechte, Matten, Vliese, Gestricke und Gewirke oder 3D-Faser-Halbzeuge, eingesetzt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Faserverbundbauteile können zur Herstellung von Rotorblättern von Windkraftanlagen, zur Herstellung von Karosseriebauteilen von Automobilen oder im Flugzeugbau, in Bauteilen des Gebäude- bzw. Straßenbaus (z.B. Kanaldeckel) und sonstigen hochbelasteten Strukturen verwendet werden.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

### Beispiele

Es wurden faserverstärkte Formkörper aus den erfindungsgemäßen Polyurethansystemen aus Polyisocyanaten, Polyolen und Polyepoxiden hergestellt und mit einem Polyurethansystem aus Polyisocyanat und Polyol verglichen. Für die Herstellung des faserverstärkten Formkörpers durch Vakuuminfusion wurde ein Teflonrohr mit einem Durchmesser von 6 mm mit Glasfaserrovings (Vetrotex® EC2400 P207) gefüllt, so dass ein Glasfasergehalt von ca. 65 Gewichts-%, bezogen auf das spätere Bauteil, erreicht wurde. Die eine Seite des Teflonrohres wurde in die Reaktionsmischung getaucht und an der anderen Seite wurde mit einer Ölpumpe Vakuum gezogen und die Reaktionsmischung dadurch eingesogen. Nachdem die Rohre befüllt waren, wurden sie bei 80 °C über Nacht getempert. Das Teflonrohr wurde entfernt. An den faserverstärkten Probenkörpern wurden die mechanischen Messungen vorgenommen. Der Glasfasergehalt wurde durch Veraschung der Probenkörper nach DIN EN ISO 1172 bestimmt. Die Biegefestigkeit und Biegedehnung wurde mit einem 3-Punkt-Biegeversuch nach ISO 3597-2 bestimmt.

Die Viskosität wurde direkt nach dem Vermischen und 60 Minuten nach dem Vermischen der Komponenten mit einem Rotationsviskosimeter bei 35°C mit einer Scherrate von 60 1/s bestimmt.

Das NCO/OH Äquivalentverhältnis gibt das Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen in der Polyisocyanatkomponente A) zu der Anzahl der OH-Gruppen in der Polyolkomponente B) an.

Das NCO/EP Äquivalentverhältnis gibt das Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen in der Polyisocyanatkomponente A) zu der Anzahl der Epoxid-Gruppen in der Polyepoxidkomponente C) an.

#### 20 Beispiel 1:

48 g eines Polyetherpolyols mit einer OH-Zahl von 380 mg KOH/g und einer Funktionalität von 3 (Viskosität bei 25 °C: 600 ± 50 mPas; Trimethylolpropan als Starter; Propylenoxidbasis) wurden mit 12 g Eurepox® 710 (Bisphenol A Epichlorhydrinharz mit durchschnittlichem Molekulargewicht ≤ 700 g/mol; Epoxidäquivalent 183-189 g/eq; Viskosität bei 25 °C: 10000-12000 mPas) vermischt und für 60 Minuten bei einem Druck von 1 mbar entgast. Danach wurden 55,76 g Desmodur® VP.PU 60RE11 (Polyisocyanat der Firma Bayer MaterialScience AG; Gemisch von Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat; NCO-Gehalt 32,6 Gew.-%; Viskosität bei 25 °C: 20 mPas) zugegeben und unter Rühren für 5 Minuten bei 1 mbar entgast. Danach wurde mit der Reaktionsmischung ein faserverstärkter Formkörper durch Vakuuminfusion hergestellt.

Beispiel 2:

30 g eines Polyetherpolyols mit einer OH-Zahl von 380 mg KOH/g und einer Funktionalität von 3 (Viskosität bei 25 °C:  $600 \pm 50$  mPas; Trimethylolpropan als Starter; Propylenoxidbasis) wurden mit 30 g **Eurepox<sup>®</sup> 710** (Bisphenol A Epichlorhydrinharz mit durchschnittlichen Molekulargewicht  $\leq 700$  g/mol; Epoxidäquivalent 183-189 g/eq; Viskosität bei 25 °C: 10000-12000 mPas) vermischt und für 60 Minuten bei einem Druck von 1 mbar entgast. Danach wurden 53,03 g **Desmodur<sup>®</sup> VP.PU 60RE11** (Polyisocyanat der Firma Bayer MaterialScience AG; Gemisch von Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat; NCO-Gehalt 32,6 Gew.-%; Viskosität bei 25 °C: 20 mPas) zugegeben und unter Rühren für 5 Minuten bei 1 mbar entgast. Danach wurde mit der Reaktionsmischung ein faserverstärkter Formkörper durch Vakuuminfusion hergestellt.

Vergleichsbeispiel 3:

60,7 g eines Polyetherpolyols mit einer OH-Zahl von 380 mg KOH/g und einer Funktionalität von 3 (Viskosität bei 25 °C:  $600 \pm 50$  mPas; Trimethylolpropan als Starter; Propylenoxidbasis) wurden für 60 Minuten bei einem Druck von 1 mbar entgast. Danach wurden 58,25 g **Desmodur<sup>®</sup> VP.PU 60RE11** (Polyisocyanat der Firma Bayer MaterialScience AG; Gemisch von Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat; NCO-Gehalt 32,6 Gew.-%; Viskosität bei 25 °C: 20 mPas) zugegeben und unter Rühren für 5 Minuten bei 1 mbar entgast. Danach wurde mit der Reaktionsmischung ein faserverstärkter Formkörper durch Vakuuminfusion hergestellt.

<b>Beispiele</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3*</b>
NCO/OH Äquivalentverhältnis	1,33	2,03	1,1
NCO/Epoxid Äquivalentverhältnis	3,22	1,22	0
Viskosität (direkt nach dem Vermischen) [mPas]	84	95	74
Viskosität (60 min nach dem Vermischen) [mPas]	4980	2070	7190
Mischzeit bei 40 °C [sec.]	20	20	45
Glasfasergehalt [Gewichts-%]	64,3	63,0	65,1
Biegefestigkeit [MPa] nach ISO 3597-2	837,7	862,1	823,9
Biegedehnung [%] nach ISO 3597-2	2,80	3,04	2,69
Interlaminare Scherfestigkeit (ShortBeam) [MPa] nach ISO 3597-4	43,66	44,13	42,22

\*Vergleich

**Patentansprüche**

1. Flächige Faserverbundbauteile enthaltend eine Faserschicht, die mit Polyurethan getränkt ist, wobei das Polyurethan aus einem Reaktionsgemisch erhältlich ist, das aus

A) einem oder mehreren Polyisocyanaten

5 B) einem oder mehreren Polyolen

C) einem oder mehreren Polyepoxiden und

D) gegebenenfalls Additiven besteht,

wobei die Mischung bei 35°C eine Viskosität von 50 bis 500 mPas und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der OH-Gruppen der Komponente B) von 1,3:1 bis  
10 10:1 und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der Epoxidgruppen der Komponente C) von 1,1:1 bis 10:1 aufweist.

2. Flächiges Faserverbundbauteil gemäß Anspruch 1, wobei auf einer Seite der Polyurethan enthaltenden Faserschicht eine oder mehrere Gelcoatschichten vorhanden sind.

3. Flächiges Faserverbundbauteil gemäß Anspruch 2, wobei auf der der Gelcoatschicht gegenüberliegenden Seite der Polyurethan enthaltenden Faserschicht eine Distanzschicht  
15 vorhanden ist, worauf eine weitere Polyurethan enthaltende Faserschicht folgt.

4. Flächiges Faserverbundbauteil gemäß Anspruch 1, wobei auf einer Seite der Polyurethan enthaltenden Faserschicht eine Distanzschicht vorhanden ist, worauf eine weitere Polyurethan enthaltende Faserschicht folgt.

20 5. Verfahren zur Herstellung der flächigen Faserverbundbauteile gemäß Anspruch 1, wobei

a) eine Mischung aus

A) einem oder mehreren Polyisocyanaten

B) einem oder mehreren Polyolen

C) einem oder mehreren Polyepoxiden und

25 D) gegebenenfalls Additiven,

hergestellt wird, wobei die Mischung bei 35°C eine Viskosität von 50 bis 500 mPas und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der OH-Gruppen der Komponente B)

von 1,3:1 bis 10:1 und ein Verhältnis der Anzahl der NCO-Gruppen zu der Anzahl der Epoxidgruppen der Komponente C) von 1,1:1 bis 10:1 aufweist,

b) ein Fasermaterial in einer Werkzeughälfte vorgelegt wird,

5 c) die unter a) hergestellte Mischung in das Fasermaterial aus b) zur Herstellung eines getränkten Fasermaterials eingebracht wird,

d) das getränkte Fasermaterial bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, bevorzugt von 70 bis 90°C, aushärtet.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei vor dem Schritt b)

b') eine oder mehrere Gelcoatschichten in die Werkzeughälfte eingebracht werden.

10 7. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei nach dem Schritt b) und vor dem Schritt c) in die Werkzeughälfte eine Distanzmaterialschicht und danach eine Fasermaterialschicht eingebracht werden.

15 8. Verwendung der flächigen Faserverbundbauteile gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Rotorblättern von Windkraftanlagen, zur Herstellung von Karosseriebauteilen von Automobilen oder im Flugzeugbau, in Bauteilen des Gebäude- bzw. Straßenbaus (z.B. Kanaldeckel) und sonstigen hochbelasteten Strukturen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/063907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08G18/40 C08G18/48 C08G18/58 C08J5/24  
 ADD.  
 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 C08J

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 practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 420 493 B1 (RYCKIS-KITE GAIL [CA] ET AL) 16 July 2002 (2002-07-16) column 3, lines 1-8 column 7, lines 16-24 column 8, lines 37-40 claims 1,8	1-8
A	----- US 4 726 868 A (GOEL ANIL B [US] ET AL) 23 February 1988 (1988-02-23) column 1, lines 8-14 examples 1-5	1-8
A	----- WO 2007/064801 A1 (HENKEL CORP [US]; LI WEI HELEN [US]; LEHMANN STANLEY L [US]; WONG RAYM) 7 June 2007 (2007-06-07) claim 12; example 1 ----- -/--	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  16 November 2011	Date of mailing of the international search report  30/11/2011
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bezard, Stéphane
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/063907

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 621 043 A (CROFT THOMAS S [US]) 15 April 1997 (1997-04-15) column 3, lines 9-22 example C7; table I examples 20-21; table 1A examples 2,5,6; table II examples 9,10,11; table III examples 12-15; table IV examples 18-19; table V -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/063907

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6420493	B1	16-07-2002	CA 2310166 A1
			US 6420493 B1
-----			
US 4726868	A	23-02-1988	NONE
-----			
WO 2007064801	A1	07-06-2007	AT 503801 T
			CN 101360788 A
			EP 1954759 A1
			ES 2361026 T3
			JP 2009518465 A
			US 2007129509 A1
			WO 2007064801 A1
-----			
US 5621043	A	15-04-1997	US 5621043 A
			WO 9600754 A1
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063907

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G18/40 C08G18/48 C08G18/58 C08J5/24  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C08G C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 420 493 B1 (RYCKIS-KITE GAIL [CA] ET AL) 16. Juli 2002 (2002-07-16) Spalte 3, Zeilen 1-8 Spalte 7, Zeilen 16-24 Spalte 8, Zeilen 37-40 Ansprüche 1,8	1-8
A	US 4 726 868 A (GOEL ANIL B [US] ET AL) 23. Februar 1988 (1988-02-23) Spalte 1, Zeilen 8-14 Beispiele 1-5	1-8
A	WO 2007/064801 A1 (HENKEL CORP [US]; LI WEI HELEN [US]; LEHMANN STANLEY L [US]; WONG RAYM) 7. Juni 2007 (2007-06-07) Anspruch 12; Beispiel 1	1-8
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. November 2011	30/11/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bezard, Stéphane
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 621 043 A (CROFT THOMAS S [US]) 15. April 1997 (1997-04-15) Spalte 3, Zeilen 9-22 Beispiel C7; Tabelle I Beispiele 20-21; Tabelle 1A Beispiele 2,5,6; Tabelle II Beispiele 9,10,11; Tabelle III Beispiele 12-15; Tabelle IV Beispiele 18-19; Tabelle V -----	1-8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063907

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6420493	B1	16-07-2002	CA 2310166 A1 29-11-2001 US 6420493 B1 16-07-2002
-----			
US 4726868	A	23-02-1988	KEINE
-----			
WO 2007064801	A1	07-06-2007	AT 503801 T 15-04-2011 CN 101360788 A 04-02-2009 EP 1954759 A1 13-08-2008 ES 2361026 T3 13-06-2011 JP 2009518465 A 07-05-2009 US 2007129509 A1 07-06-2007 WO 2007064801 A1 07-06-2007
-----			
US 5621043	A	15-04-1997	US 5621043 A 15-04-1997 WO 9600754 A1 11-01-1996
-----			