

(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

30. August 2012 (30.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/113748 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B32B 5/22 (2006.01) B32B 5/28 (2006.01)

B32B 5/26 (2006.01) B32B 27/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/052847

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Februar 2012 (20.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102011004723.9 25. Februar 2011 (25.02.2011) 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, RW, 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, RW, 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)

(54) Title: USE OF LAYER STRUCTURES IN WIND ENERGY PLANTS

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG VON SCHICHTAUFBAUTEN IN WINDKRAFTANLAGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of layer structures in the production of rotor blades for wind energy plants, and to rotor blades for wind energy plants.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Schichtaufbauten bei der Herstellung von Rotorblättern für Windkraftanlagen sowie Rotorblätter für Windkraftanlagen.



WO 2012/113748 A1

Verwendung von Schichtaufbauten in Windkraftanlagen

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Schichtaufbauten bei der Herstellung von Rotorblättern für Windkraftanlagen sowie Rotorblätter für Windkraftanlagen.

Energie aus Windkraft gewinnt immer mehr an Bedeutung, so dass Windkraftanlagen, insbesondere die Rotorblätter und deren Herstellung intensiv untersucht und weiterentwickelt werden. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei in der Qualität der hergestellten Rotorblätter und einer kostengünstigen Herstellung. Die bisher bekannten Rotorblätter für Windkraftanlagen bestehen aus faserverstärkten Kunststoffen auf der Basis von Harzen als Matrixmaterial, wie beispielsweise Polyesterharze (UP), Vinylesterharze (VE), Epoxidharze (EP). Die Herstellung der Blätter erfolgt hauptsächlich so, dass jeweils eine untere und eine obere Hälfte des Flügels in einem Stück hergestellt werden. Diese beiden Hälften werden anschließend aufeinander gelegt und verklebt. Zur Verstärkung werden Streben oder Gurte mit eingeklebt.

Bei der Herstellung der Flügelhälften werden zuerst Faserverbundwerkstoffe hergestellt, die aushärten müssen. Dieser Aushärtprozess ist sehr zeitaufwendig und nachteilig für eine schnelle Gesamtfertigung. Die Rotorblätter für Windkraftanlagen aus den vorgenannten Harzen werden üblicherweise durch Handlaminieren, Handlaminieren mit Unterstützung durch Prepregtechnologie, durch Wickelverfahren oder das vakuumunterstützte Infusionsverfahren hergestellt. Beim Handlaminieren wird zunächst eine Form präpariert, indem ein Trennmittel und gegebenenfalls ein Gelcoat auf die Formoberfläche aufgetragen werden. Anschließend werden nacheinander Glasgelege mit unidirektionaler oder biaxialer Orientierung in die Form gelegt. Danach wird das Harz auf das Gelege aufgetragen und manuell durch Rollen in das Gelege eingedrückt. Dieser Schritt kann entsprechend oft wiederholt werden. Zusätzlich können Gurte als Verstärkungsmaterial und sonstige Teile, wie z.B. Blitzschutzeinrichtungen eingearbeitet werden. Auf diese erste glasfaserverstärkte Schicht wird eine sogenannte Distanzschicht, in der Regel aus Balsaholz, Polyvinylchlorid (PVC)- oder Polyurethan (PUR)-Schaum, und eine zweite glasfaserverstärkte Schicht analog der ersten aufgetragen. Dieses Verfahren hat zwar den Vorteil, dass die Maschineninvestitionen gering und die Fehlererkennung und Korrekturmöglichkeit einfach sind, jedoch ist die Fertigung zu lohnintensiv, wodurch die Kosten des Verfahrens sehr hoch sind und die langen Fertigungszeiten führen zu mehr Fehlern und zu einem hohen Aufwand zur Qualitätssicherung.

Das Handlaminierverfahren mit Unterstützung durch Prepregtechnologie erfolgt ähnlich wie das einfache Handlaminierverfahren. Hierbei werden jedoch die sogenannten Prepregs (mit Harz getränkte vorgefertigte Glasmatten) außerhalb der Form hergestellt und dann in der Rotorblattform positioniert. Die gegenüber dem einfachen Handlaminieren durchgeführte Teilautomatisierung zur Fertigung der Prepregs führt zwar zu einer verbesserten Qualitätskonstanz bei der Rotorferti-

jedoch erfordert der Schutz der Arbeiter vor den in den flüssigen Harzmischungen enthaltenen leichtflüchtigen Verbindungen einen nicht unerheblichen Aufwand (Arbeitsplatzsicherheit etc.).

Beim Harzinjektionsverfahren (auch als „Resin Transfer Molding“ (RTM) oder „Vakuumunterstütztes Resin Transfer Molding“ (VA RTM) oder „SCRIMP Process“ (Seemann Composites Resin Infusion Molding Process) werden die Formen präpariert, indem ein Trennmittel und eventuell ein Gelcoat aufgetragen werden. Anschließend werden die trockenen Fasermatten nach einem genauen Fertigungsplan in die Form gelegt. Die erste eingelegte Schicht wird später die nach außen gelegene Schicht des Rotorblattes ergeben. Anschließend werden die Distanzmaterialien eingelegt, worauf wieder Fasermatten platziert werden, die dann die innere Schicht der fertigen Rotorhälfte/-Rotorhalbschale bilden. Für die Herstellung von großen Formteilen, wie Rotorblättern wird bevorzugt mit vakuumunterstützten Infusionsverfahren gearbeitet. Mit einer vakuumfesten Folie wird dann die gesamte Form hermetisch geschlossen. Aus der so präparierten Form wird die Luft aus Fasermatten und Distanzmaterialien entzogen, bevor an verschiedenen Stellen das Harz in die Form (Raum zwischen Folie und Form) injiziert wird. Dieses Verfahren hat – wie auch die beiden vorher genannten – den Nachteil, dass die notwendige Aushärtezeit bis zur Entformung des Bauteils mit bis zu 12 Stunden sehr lang ist und die Produktivität der Anlagen dadurch sehr stark eingeschränkt ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Rotorblätter zur Verfügung zu stellen, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen und zudem kostengünstig in kürzerer Zeit und mit besseren mechanischen Eigenschaften, wie zum Beispiel einer höheren Festigkeit hergestellt werden können.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, dass die Rotorblätter mit Polyurethan, das durch die Reaktion von Polyisocyanat mit Glyzerin gestartetem Polypropylenoxidpolyol erhältlich ist, als Kunststoff anstelle der oben genannten Harze hergestellt werden. Insbesondere in der äußeren Hülle des Rotorblattes wird erfindungsgemäß Polyurethan als Kunststoff verwendet; die eingesetzten Faserschichten in der äußeren Hülle werden damit beaufschlagt.

Gegenstand der Erfindung sind Rotorblätter für Windkraftanlagen, die eine äußere Hülle aufweisen, die zumindest teilweise aus einem Schichtaufbau mit folgenden Schichten besteht

- a) eine Trennmittelschicht
- b) gegebenenfalls eine Gelcoatschicht
- c) eine mit Kunststoff behandelte Faserschicht
- d) gegebenenfalls eine Distanzhalterschicht
- e) eine mit Kunststoff versehene Faserschicht

f) gegebenenfalls eine Kunststofffolie

und die dadurch gekennzeichnet ist, dass als Kunststoff Polyurethan eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

A) einem oder mehreren Polyisocyanaten

5 B) einer Polyolformulierung enthaltend ein oder mehrere mit Glycerin gestartete Polypropylenoxidpolyole

C) gegebenenfalls Additiven und/oder Zusatzmitteln

D) gegebenenfalls Füllstoffen.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rotorblätter für Windkraftanlagen, die eine äußere Hülle aufweisen, die zumindest teilweise aus einem Schichtaufbau mit folgenden Schichten besteht

a) eine Trennmittelschicht

b) gegebenenfalls eine Gelcoatschicht

15 c) eine mit Kunststoff behandelte Faserschicht

d) gegebenenfalls eine Distanzhalterschicht

e) eine mit Kunststoff versehene Faserschicht

f) gegebenenfalls eine Kunststofffolie

dadurch gekennzeichnet, dass die Faserschichten mit einem Reaktionsgemisch zur Herstellung von
20 Polyurethan als Kunststoff behandelt werden, wobei das Reaktionsgemisch erhältlich ist aus den Komponenten

A) einem oder mehreren Polyisocyanaten

B) einer Polyolformulierung enthaltend ein oder mehrere mit Glycerin gestartete Polypropylenoxidpolyole

25 C) gegebenenfalls Additiven und/oder Zusatzmitteln

D) gegebenenfalls Füllstoffen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Schichtaufbaus bei der Herstellung von Rotorblättern für Windkraftanlagen, wobei der Schichtaufbau folgende Schichten aufweist
30

a) eine Trennmittelschicht

- b) gegebenenfalls eine Gelcoatschicht
- c) eine mit Kunststoff behandelte Faserschicht
- d) gegebenenfalls eine Distanzhalterschicht
- e) eine mit Kunststoff versehene Faserschicht
- f) gegebenenfalls eine Kunststofffolie

und dadurch gekennzeichnet ist, dass als Kunststoff Polyurethan eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

- A) einem oder mehreren Polyisocyanaten
- B) einer Polyolformulierung enthaltend ein oder mehrere mit Glycerin gestartete Polypropylenoxidpolyole
- C) gegebenenfalls Additiven und/oder Zusatzmitteln
- D) gegebenenfalls Füllstoffen.

Für die Trennmittelschicht werden bevorzugt silikon- oder wachshaltige Trennmittel eingesetzt. Diese sind aus der Literatur bekannt. Gegebenenfalls kann als Trennmittelschicht auch eine Trennfolie verwendet werden.

Die Gelcoatschicht besteht vorzugsweise aus Polyurethan-, Epoxid-, ungesättigten Polyester- oder Vinylharzen.

Als Faserschicht können vorzugsweise Glasfaserwirrlagen, Glasfasergewebe und -gelege, geschnittene oder gemahlene Glas- oder Mineral-Fasern sowie Fasermatten, -vliese und -gewirke auf der Basis von Polymer-, Mineral-, Kohlenstoff-, Basalt-, Stahl-, Glas- bzw. Aramidfasern sowie deren Mischungen, besonders bevorzugt Glasfasermatten oder Glasfaservliese eingesetzt werden. Der Faseranteil in der mit Polyurethan versehenen Faserschicht beträgt vorzugsweise zwischen 40 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 80 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 60 und 75 Gew.-%. Der Faseranteil kann bei Glasfaser verstärkten Bauteilen beispielsweise durch Veraschung bestimmt werden. Als Distanzhalterschicht können bevorzugt Kunststoffschäume, wie beispielsweise PVC-Schäume, PET-Schäume oder Polymethacrylimid-Schäume, Holz, wie beispielsweise Balsaholz oder Metall verwendet werden.

Die optional eingesetzte Kunststofffolie f) kann bei der Herstellung des Rotorblattes als Schicht in der Umhüllung verbleiben oder bei der Entformung der Hälfte des Rotorblattes entfernt werden. Sie dient insbesondere dazu, die Formhalbschale, die mit den zuvor genannten Schichten bestückt ist, im Herstellungsprozess zur Evakuierung vor dem Füllen mit dem flüssigen Harzgemisch abzu-dichten. Zwischen der mit Kunststoff versehenen Faserschicht e) und der Kunststofffolie f) können

gegebenenfalls noch Hilfsmittel, wie z.B. Abreißfolien („Peelfolien“) oder Fließhilfsmittel, wie beispielsweise Fließgewebe oder Schlitzfolien eingesetzt werden. Bei Bedarf können diese zusätzlich eingesetzt werden, um eine gleichmäßige Tränkung der Faserschicht e) zu erreichen. Sie werden nach der Herstellung des Schichtaufbaus bevorzugt wieder entfernt, um im fertigen Rotorblatt Gewicht zu sparen.

Als Kunststoff wird Polyurethan eingesetzt. Polyurethane sind erhältlich durch die Umsetzung von Polyisocyanaten A) mit Verbindungen B) mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen. Überraschenderweise konnte durch die Verwendung eines Glycerin gestarteten Polypropylenoxidpolyols (propoxyliertes Glycerin) als Komponente B) ein Polyurethan erhalten werden, das bei der Herstellung einen sehr langsamen Viskositätsanstieg zeigt, sich aber schnell aushärten lässt und das im fertigen glasfaserverstärkten Polyurethan deutlich bessere mechanische Eigenschaften als bei der Verwendung der bisher eingesetzten Kunststoffe zeigt.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionsmischung wird in den vorbereiteten evakuierten Schichtaufbau injiziert.

Die Polyolformulierung enthält vorzugsweise als mit Glycerin gestartete Polypropylenoxidpolyole solche, die eine OH-Zahl von 250 bis 1000 mg KOH/g, bevorzugt von 300 bis 800 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 350 bis 500 mg KOH/g aufweisen. Die Viskosität der Polyole ist vorzugsweise ≤ 800 mPas (bei 25°C), bevorzugt ≤ 500 mPas (bei 25°C). Bei der Verwendung von mehreren Startern zur Herstellung von Polypropylenoxidpolyolen beträgt der Gewichtsanteil des Glycerins in der Startermischung vorzugsweise 50-100 Gew.-%, bevorzugt 80-100 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind rein Glycerin gestartete Polypropylenoxidpolyole.

Andere übliche Starter, wie beispielsweise 1,1,1-Trimethylolpropan, Triethanolamin, Sorbit, Pentaerythrit, Ethylenglykol, Propylenglykol können nur in Kombination mit Glycerin eingesetzt werden.

Als Polyisocyanatkomponente kommen die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und insbesondere aromatischen Di- und/oder Polyisocyanate zum Einsatz. Beispiele solcher geeigneten Polyisocyanate sind 1,4-Butylendiisocyanat, 1,5-Pentandiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methan oder dessen Mischungen mit den übrigen Isomeren, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'-und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder höhere Homologe (pMDI) davon, 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)benzol (XDI). Als Isocyanat wird vorzugsweise Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat

und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (pMDI) verwendet. Die Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat (pMDI) haben einen bevorzugten Monomergehalt zwischen 50 und 100 Gew.-%, bevorzugt zwischen 60 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 70 und 90 Gew.-%. Der NCO-Gehalt des verwendeten Polyisocyanates sollte vorzugsweise über 25 Gew.-%, bevorzugt über 30 Gew.-%, besonders bevorzugt über 31,4 Gew.% liegen. Vorzugsweise sollte das eingesetzte MDI einen Gehalt an 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat von zusammen mindestens 3 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 Gew.-% aufweisen. Die Viskosität des Isocyanates sollte vorzugsweise ≤ 250 mPas (bei 25°C), bevorzugt von ≤ 100 mPas (bei 25°C) und besonders bevorzugt von ≤ 30 mPas (bei 25°C) sein.

Die Polyurethanreaktionsmischung kann bevorzugt neben den bekannten reaktiven Komponenten und Additiven und Zusatzmitteln vorzugsweise Füllstoffe, wie Kohlenstoffnanoröhrchen, Bariumsulfat, Titandioxid, Kurzglasfasern oder natürliche faser- oder plättchenförmige Minerale, wie z.B. Wollastonite oder Muskowite enthalten. Als Additive und Zusatzmittel werden vorzugsweise Stabilisatoren, Entschäumer, Katalysatoren und latente Katalysatoren eingesetzt. Weitere bekannte Additive und Zusatzmittel können bei Bedarf verwendet werden.

Geeignete Polyurethansysteme sind insbesondere solche, die transparent sind. Da bei der Herstellung größerer Formteile eine niedrige Viskosität für eine gleichmäßige Füllung der Form und Benetzung der Fasern notwendig ist, sind daher Polyurethansysteme besonders geeignet, die eine Viskosität von ≤ 5000 mPas (bei 35°C; 60 min. nach Vermischen der Komponenten), bevorzugt ≤ 4000 mPas, besonders bevorzugt ≤ 3500 mPas aufweisen und die direkt nach dem Vermischen der Komponenten der Reaktivmischung eine Viskosität von 30 bis 500 mPas (bei 35 °C), bevorzugt zwischen 40 und 150 mPas (bei 35 °C) und besonders bevorzugt zwischen 50 und 100 mPas (bei 35 °C) aufweisen. Vorzugsweise wird das Umsetzungsverhältnis zwischen Isocyanatkomponente und Polyolformulierung so gewählt, dass im Reaktionsgemisch das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen zwischen 0,9 und 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 und 1,2, besonders bevorzugt zwischen 1,02 und 1,15 liegt.

Das erhaltene Polyurethan hat vorzugsweise eine Festigkeit im Zugversuch nach DIN EN ISO 527 von über 70 MPa, bevorzugt über 80 MPa, um den hohen mechanischen Beanspruchungen in einem Rotorblatt standzuhalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktionsmischung aus Isocyanatkomponente und Polyolkomponente bei einer Temperatur zwischen 20 und 80 °C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 40 °C, injiziert.

Nach dem Einfüllen der Reaktionsmischung kann das Aushärten des Polyurethans durch Heizen der Form beschleunigt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die injizierte Reaktionsmischung aus Isocyanatkomponente und Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen bei einer Temperatur zwischen 40 und 160 °C, bevorzugt zwischen 60 und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 70 und 90 °C, ausgehärtet.

5

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Um die Matriceigenschaften zu bestimmen wurden Formkörper (Platten) aus verschiedenen Polyurethansystemen hergestellt und mit einem Standard Epoxid-Harzsystem verglichen. Die Polyole wurden bei einem Druck von 1 mbar für 60 Minuten entgast und danach mit Desmodur® VP.PU 60RE11 versetzt und für ca. 5 Minuten bei einem Druck von 1 mbar entgast und danach in die Plattenformen gegossen. Die Dicke der Platten war 4 mm. Die Platten wurden bei Raumtemperatur gegossen und über Nacht in einem auf 80 °C geheizten Trockenschrank getempert. Man erhielt transparente Platten. Analog wurden das Epoxid-Harzsystem aus Larit RIM 135 und dem Härter Larit RIMH 137 entgast, in Platten gegossen und über Nacht getempert. Die Mengenangaben und Eigenschaften sind der Tabelle zu entnehmen.

Aus den Platten wurden Probenkörper für einen Zugversuch nach DIN EN ISO 527 hergestellt und der E-Modul und die Festigkeit bestimmt.

Die Polyurethan-Platten 1 bis 4 konnten bereits nach 2 Stunden ohne Deformation entformt werden, bei Vergleichsbeispiel 5 war dies erst nach einer deutlich längeren Zeit von etwa 12 Stunden möglich.

Mit der Zusammensetzung aus Beispiel 1 und 2 können transparente, glasfaserverstärkte Polyurethanwerkstoffe durch das Vakuuminfusionsverfahren mit einem Glasfasergehalt von über 60 Gew.-% hergestellt werden.

Für die Herstellung faserverstärkter Formkörper 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. Eine Seite des Teflonrohres wurde in die Reaktionsmischung getaucht und an der anderen Seite des Rohres wurde mit einer Ölpumpe Vakuum angelegt, so dass die Reaktionsmischung in das Rohr gesogen wurde. Nachdem die Rohre befüllt waren, wurden sie für 10 Stunden bei 70 °C getempert. Das Teflonrohr wurde jeweils entfernt und ein transparenter mit Fasern verstärkter Formkörper erhalten.

Die Viskosität wurde 60 Minuten nach dem Vermischen der Komponenten bei einer konstanten Temperatur von 35 °C mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 60 1/s bestimmt. Bei der Herstellung größerer Formteile ist eine bestimmte Zeit lang eine niedrige Viskosität für eine gleichmäßige Füllung der Form notwendig.

Ausgangsverbindungen:

Polyol1: Glycerin gestartetes Polypropylenoxidpolyol mit einer Funktionalität von 3 und einer OH-Zahl von 450 mg KOH/g und einer Viskosität von 420 mPas (bei 25°C).

5 Polyol2: Glycerin gestartetes Polypropylenoxidpolyol mit einer Funktionalität von 3 und einer OH-Zahl von 400 mg KOH/g und einer Viskosität von 370 mPas (bei 25°C).

Polyol3: Trimethylolpropan (TMP) gestartetes Polypropylenoxidpolyol mit einer Funktionalität von 3 und einer OH-Zahl von 380 mg KOH/g und einer Viskosität von 650 mPas (bei 25°C).

10 Polyol4: Glycerin und Sorbit (Gewichtsverhältnis 30 zu 70) gestartetes Polypropylenoxidpolyol mit einer OH-Zahl von 430 mg KOH/g und einer Viskosität von ca. 9000 mPas (bei 20°C).

Desmodur® VP.PU 60RE11 ist ein Gemisch von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) mit Isomeren und höherfunktionellen Homologen mit einem NCO-Gehalt von 32,6 Gew.-%; Viskosität bei 25°C: 20 mPas.

15 Larit RIM 135 (L-135i) und Larit RIMH 137 sind Produkte der Firma Lange+Ritter. Larit RIM 135 ist ein Epoxid-Resin auf Basis eines Bisphenol-A-Epichlorhydrinharzes und eines 1,6-Hexandioldiglycidylethers mit einem Epoxidäquivalent von 166-185 g/Äquivalent und RIMH 137 ist ein Härter auf Basis von IPDA (Isophorondiamin) und Alkyletheraminen mit einer Aminzahl von 400-600 mg KOH/g.

20

Alle Mengenangaben in der folgenden Tabelle sind in Gewichtsteilen.

Tabelle:

	Beispiel1	Beispiel2	Vergleichs- beispiel3	Vergleichs- beispiel4	Vergleichs- beispiel5
Polyol1	200				
Polyol2		200			
Polyol3			200	170	
Polyol4				30	
Desmodur® VP.PU 60RE11	227	202	192	196	
Molares Verhältnis NCO/OH	110/100	110/100	110/100	110/100	
Larit RIM 135					300

Larit RIMH 137					90
Viskosität direkt nach dem Vermischen bei 35°C [mPas]	65	66	74	91	126
Viskosität 60 min. nach dem Vermischen bei 35°C [mPas]	3490	1420	7190	14300	234
Zugversuch: E-Modul [MPa]	3038	2936	2990	n.b.	2950
Zugversuch: Festigkeit [MPa]	80,3	72,9	69,1	n.b.	68

n.b. – nicht bestimmt, da die Viskosität nach 60 Minuten zu hoch war.

Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 zeigen bei einer kurzen Entformzeit von 2 Stunden eine sehr gute Kombination von einem langsamen Viskositätsanstieg bei einer niedrigen Anfangsviskosität bei 35°C mit einer Viskosität bei 35°C von unter 5000 mPas nach 60 Minuten, was für die Herstellung von großen faserverstärkten Konstruktionsbauteilen sehr wichtig ist, und gleichzeitig sehr gute mechanische Eigenschaften, wie z.B. eine Festigkeit von über 70 MPa. Im Gegensatz dazu zeigen die Vergleichsbeispiele 3 und 4 einen deutlich schnelleren Viskositätsanstieg bei einer etwas höheren Anfangsviskosität bei 35°C und einer Viskosität bei 35°C von weit über 5000 mPas nach 60 Minuten, was die Herstellung von großen faserverstärkten Bauteilen sehr erschwert. Vergleichsbeispiel 5 zeigt zwar einen sehr langsamen Viskositätsanstieg, aber gleichzeitig eine deutlich längere Entformzeit (etwa 12 Stunden) als Beispiel 1 und 2 (etwa 2 Stunden). Dies führt zu einer niedrigen Produktivität. Außerdem sind die mechanischen Eigenschaften mit einer Festigkeit von unter 70 MPa schlecht.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Schichtaufbaus bei der Herstellung von Rotorblättern für Windkraftanlagen, wobei der Schichtaufbau folgende Schichten aufweist
 - a) eine Trennmittelschicht
 - 5 b) gegebenenfalls eine Gelcoatschicht
 - c) eine mit Kunststoff behandelte Faserschicht
 - d) gegebenenfalls eine Distanzhalterschicht
 - e) eine mit Kunststoff versehene Faserschicht
 - f) gegebenenfalls eine Kunststofffolie
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoff Polyurethan eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus
 - A) einem oder mehreren Polyisocyanaten
 - B) einer Polyolformulierung enthaltend ein oder mehrere mit Glyzerin gestartete Polypropylenoxidpolyole
 - 15 C) gegebenenfalls Additiven und/oder Zusatzmitteln
 - D) gegebenenfalls Füllstoffen.
2. Rotorblätter für Windkraftanlagen, die eine Umhüllung aufweisen, die zumindest teilweise aus einem Schichtaufbau mit folgenden Schichten besteht
 - a) eine Trennmittelschicht
 - 20 b) gegebenenfalls eine Gelcoatschicht
 - c) eine mit Kunststoff behandelte Faserschicht
 - d) gegebenenfalls eine Distanzhalterschicht
 - e) eine mit Kunststoff versehene Faserschicht
 - f) gegebenenfalls eine Kunststofffolie

dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoff Polyurethan eingesetzt wird, das erhältlich ist durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

- A) einem oder mehreren Polyisocyanaten
- B) einer Polyolformulierung enthaltend ein oder mehrere mit Glycerin gestartete Polypropylenoxidpolyole
- C) gegebenenfalls Additiven und/oder Zusatzmitteln
- D) gegebenenfalls Füllstoffen.

3. Verfahren zur Herstellung von Rotorblättern gemäß Anspruch 2 für Windkraftanlagen, die eine Umhüllung aufweisen, die zumindest teilweise aus einem Schichtaufbau mit folgenden Schichten besteht

- a) eine Trennmittelschicht
- b) gegebenenfalls eine Gelcoatschicht
- c) eine mit Kunststoff behandelte Faserschicht
- d) gegebenenfalls eine Distanzhalterschicht
- e) eine mit Kunststoff versehene Faserschicht
- f) gegebenenfalls eine Kunststofffolie,

dadurch gekennzeichnet, dass die Faserschichten mit einem Reaktionsgemisch zur Herstellung von Polyurethan als Kunststoff behandelt werden, wobei das Reaktionsgemisch erhältlich ist aus den Komponenten

- A) einem oder mehreren Polyisocyanaten
- B) einer Polyolformulierung enthaltend ein oder mehrere mit Glycerin gestartete Polypropylenoxidpolyole
- C) gegebenenfalls Additiven und/oder Zusatzmitteln
- D) gegebenenfalls Füllstoffen.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch als Isocyanat Diphenylmethandiisocyanat und/oder Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von mehr als 25 Gew.-% enthält.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch als mit Glycerin gestartetes Polypropylenoxidpolyol eine Verbindung mit einer OH-Zahl von 300 bis 800 mg KOH/g enthält.
- 5 6. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur zwischen 20 und 80°C in die Faserschichten appliziert wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur zwischen 40 und 160 °C ausgehärtet wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer konstanten Temperatur von 35°C das Reaktionsgemisch 60 Minuten nach dem Vermischen eine
10 Viskosität ≤ 5000 mPas aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B5/22 B32B5/26 B32B5/28 B32B27/40 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) B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/125012 A1 (BASF SE [DE]; GENZ MANFRED [DE]; SCHMIDT HANS ULRICH [DE]; PROZESKE TI) 4 November 2010 (2010-11-04) page 1, line 1 - page 23, last line; claims 1-7	1-8
E	WO 2012/022683 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; LINDNER STEFAN [DE]; FRANKEN KLAUS [DE]) 23 February 2012 (2012-02-23) page 1, line 1 - page 10, last line; claims 1-8	1-3
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 May 2012	Date of mailing of the international search report 25/05/2012	
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 Ansorge, Markus	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010125012 A1	04-11-2010	CA 2760402 A1	04-11-2010
		EP 2424726 A1	07-03-2012
		US 2012070671 A1	22-03-2012
		WO 2010125012 A1	04-11-2010

WO 2012022683 A1	23-02-2012	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052847

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B32B5/22 B32B5/26 B32B5/28 B32B27/40 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/125012 A1 (BASF SE [DE]; GENZ MANFRED [DE]; SCHMIDT HANS ULRICH [DE]; PROZESKE TI) 4. November 2010 (2010-11-04) Seite 1, Zeile 1 - Seite 23, letzte Zeile; Ansprüche 1-7	1-8
E	WO 2012/022683 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; LINDNER STEFAN [DE]; FRANKEN KLAUS [DE]) 23. Februar 2012 (2012-02-23) Seite 1, Zeile 1 - Seite 10, letzte Zeile; Ansprüche 1-8	1-3
☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Mai 2012		25/05/2012
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 Ansorge, Markus

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/052847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010125012	A1	04-11-2010	CA 2760402 A1 04-11-2010
			EP 2424726 A1 07-03-2012
			US 2012070671 A1 22-03-2012
			WO 2010125012 A1 04-11-2010

WO 2012022683	A1	23-02-2012	KEINE
