



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 21/14 (2019.05); C08J 5/24 (2019.05); C08L 27/16 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2017134340, 10.03.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.03.2016Дата регистрации:
19.11.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.03.2015 FR 1551977

(43) Дата публикации заявки: 03.04.2019 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 19.11.2019 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.10.2017(86) Заявка РСТ:
FR 2016/050545 (10.03.2016)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/142630 (15.09.2016)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ТАЙЕМИТ Себастьян (FR),
ОДЕНАЭР Марк (FR),
ОШСТЕТТЕР Жилье (FR)(73) Патентообладатель(и):
АРКЕМА ФРАНС (FR)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: FR 2918082 A1 02.01.2009. FR 2918082
A1 02.01.2009. FR 2594380 A1 21.08.1987. RU
2443564 C2 27.02.2012. RU 2029037 C1 20.02.1995.
RU 2516526 C2 20.05.2014. RU 2012144030 A
27.04.2014.

(54) ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СОСТАВ И ПРЕПРЕГ, КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ УКАЗАННОГО ПРЕПРЕГА И ПРИМЕНЕНИЯ УКАЗАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к термопластичным препрегам, композиционным материалам, содержащим препрег, способу их получению и применению указанного композиционного материала для получения формованных или ламинированных изделий. Термопластичный препрег состоит из огнестойкого состава, содержащего термопластичный фторированный полимер, привитый полярной карбоксильной

функциональной группой, и волокнистый усилитель. Фторированный полимер представляет собой поли(винилиденфторид) или сополимер винилиденфторида. Усилитель представляет собой непрерывное минеральное или органическое волокно. Изобретение обеспечивает получение композиционных материалов с хорошими механическими свойствами, замечательными огнестойкими свойствами и хорошими характеристиками дымовыделения и токсичности.

R U 2 7 0 6 6 5 1 C 2

R U 2 7 0 6 6 5 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09K 21/14 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
D06M 15/256 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09K 21/14 (2019.05); C08J 5/24 (2019.05); C08L 27/16 (2019.05)(21)(22) Application: **2017134340, 10.03.2016**(24) Effective date for property rights:
10.03.2016Registration date:
19.11.2019

Priority:

(30) Convention priority:
10.03.2015 FR 1551977(43) Application published: **03.04.2019 Bull. № 10**(45) Date of publication: **19.11.2019 Bull. № 32**(85) Commencement of national phase: **03.10.2017**(86) PCT application:
FR 2016/050545 (10.03.2016)(87) PCT publication:
WO 2016/142630 (15.09.2016)Mail address:
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**TAILLEMITE, Sebastien (FR),
AUDENAERT, Marc (FR),
HOCHSTETTER, Gilles (FR)**

(73) Proprietor(s):

ARKEMA FRANCE (FR)(54) **THERMOPLASTIC COMPOSITION AND PREPREG, COMPOSITE MATERIAL BASED ON SAID PREPREG AND APPLICATION OF SAID COMPOSITE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to thermoplastic prepregs, composite materials containing prepreg, a method for their production and use of said composite material for producing molded or laminated articles. Thermoplastic prepreg consists of a fire-resistant composition containing a thermoplastic fluorinated polymer grafted with a polar carboxylic functional group and a fibrous reinforcement.

Fluorinated polymer is poly (vinylidene fluoride) or a vinylidene fluoride copolymer. Amplifier is a continuous mural or organic fiber.

EFFECT: invention enables to obtain composite materials with good mechanical properties, remarkable fire-resistant properties and good smoke release and toxicity characteristics.

16 cl, 1 tbl

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение касается области термопластичных композиционных материалов. В частности, изобретение нацелено на огнестойкий фторированный термопластичный состав, препрег, полученный на основе этого состава и композиционный материал, содержащий указанный препрег, а также способы, позволяющие получать указанный материал и применения указанного материала. Кроме того, изобретение касается применения термопластичного препрега для изготовления огнестойких композиционных материалов.

ИЗВЕСТНЫЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Изделия из композиционного материала, используемые для обустройства интерьеров самолетов, поездов, судов и автобусов, а также жилых зданий, должны удовлетворять, помимо прочего, нормам, связанным с отношением материала к огню. Эти нормы принимают во внимание, в частности, реакцию на пламя, дымовыделение, токсичность дымовых газов и выделение материалами тепла при горении. Эти нормы нацелены на то, чтобы обеспечить оптимальный уровень безопасности пользователей транспортного средства или здания, позволяя им покинуть место, где начинается пожар, что требует того, чтобы материалы, образующие его, не вносили вклада в развитие пламени, не генерировали бы дымовых газов, или чтобы продукты сгорания не были токсичными. Среди этих норм можно назвать в качестве примеров EN 45545, которую применяют на железнодорожном транспорте, FAR 25853 и АITM, соответствующие авиационной промышленности, IMO MSC 653 и 651 для судостроения и ASTM E84 для строительства.

В случае самых ограничивающих норм, в частности, для обустройства интерьеров самолетов, судов или поездов в некоторых странах могут быть использованы только композиционные материалы на основе фенольных смол. Однако эти фенольные смолы обладают многими неудобствами, а именно: токсичность компонентов, позволяющих формовать изделия, по причине присутствия фенола и формальдегида в смоле и присутствия сильно коррозивной кислоты в отвердителе; низкий уровень механических характеристик изделий, в частности, низкие напряжения при изгибе и напряжения сдвига, низкая стойкость к УФ-излучению, отсутствие путей рециклизации для изделий в конце срока службы или для отходов производства; сложность соединения изделий, относящихся к композиционному материалу на основе фенольной смолы; слабое сцепление красок или клеев, требующее применение адгезивного подслоя и относительно короткая устойчивость фенольных препрегов в течение нескольких месяцев, с необходимостью хранения при контролируемой температуре.

Полифениленсульфидные смолы равным образом могут быть использованы, но их очень высокая стоимость ограничивает их применение в области авиации. Кроме того, применение этих смол ставит проблему в отношении их доступности только в форме пластин, усиленных волокнистым наполнителем, который позволяет формование изделий только несложной формы, высокой температуры формования, необходимой для размягчения смолы, типично, больше 300°C, слабое сцепление с красками, низкая устойчивость к УФ-излучению и их низкая прочность.

Следовательно, всегда существует потребность в разработке новых композиционных материалов, которые устраняют указанные неудобства.

Фирма-заявитель уже описала, например, в документах EP 2160275 и EP 2586585, получение различных термопластичных композиционных материалов, обладающих улучшенными механическими характеристиками, в частности, в терминах модуля, устойчивости к текучести при нагревании и прочности на разрыв, которые мало изменяются до температуры, по меньшей мере, 90°C. Эти материалы предназначены

для изготовления механических изделий или структур, как нос, крыло или кабина ракет или самолетов; гибкое защитное ограждение для открытого моря; элементы кузова автомобиля, шасси двигателя или несущие детали для автомобиля; или элементы остова в области строительства или мостов и дорог.

5 В настоящее время было обнаружено, что осуществляя выбор между нескольких параметров, характеризующих известные термопластичные композиционные материалы, можно поставить новые составы и композиционные материалы, обладающие, помимо хороших механических свойств, замечательными свойствами огнестойкости и хорошими характеристиками дымовыделения и токсичности, рекомендуя их, в частности, для
10 изготовления изделий для полуструктурного применения для обустройства интерьера для самолетов, поездов, судов и автобусов, а также для жилых зданий.

РЕЗЮМЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение касается в первую очередь огнестойкого состава, содержащего термопластичный фторированный полимер, привитый полярной карбоксильной
15 функциональной группой, и волокнистый усилитель, представляющий собой, по меньшей мере, одно непрерывное минеральное или органическое волокно.

Согласно одному способу осуществления, этот привитой фторированный полимер может быть получен прививкой, по меньшей мере, одного полярного карбоксильного мономера, несущего, например, по меньшей мере, одну функциональную группу
20 карбоновой кислоты или ангидрида карбоновой кислоты, на фторированный полимер.

Согласно другому способу осуществления, указанное непрерывное минеральное или органическое волокно является однонаправленным и имеет коэффициент формы больше 1000.

Согласно второму аспекту, объектом изобретения является термопластичный препрег,
25 состоящий из указанного огнестойкого состава.

Согласно одному способу осуществления, массовое содержание указанных минеральных или органических волокон в препреге находится в интервале от 30 до 90%, предпочтительно, от 40 до 80%, благоприятно, от 45 до 65% и, еще более предпочтительно, от 50 до 60%.

30 Согласно другому аспекту, изобретение касается композиционного материала, содержащего указанный препрег.

Согласно одному способу осуществления, этот композиционный материал является материалом монолитного типа, а именно, он состоит только из препрега.

Согласно другому способу осуществления, этот композиционный материал является
35 материалом сэндвичевого типа, содержащим материал сердцевины между двумя пленками, состоящими из препрега.

Другой аспект изобретения нацелен на различные способы изготовления композиционного материала согласно изобретению, а именно, непрерывное ламинирование в случае двумерных изделий, вакуумное и термокомпрессионное
40 формование в случае трехмерных изделий.

Объектом изобретения является также применение указанных композиционных материалов для изготовления формованных или ламинированных изделий в области авионавтики, судостроении, железнодорожном или автомобильном транспорте, или в строительстве, в частности, указанные изделия представляют собой механические или
45 структурные изделия.

Согласно еще одному другому аспекту, изобретение касается применения препрега, содержащего термопластичный полимер и волокнистый усилитель, состоящий из по меньшей мере одного непрерывного однонаправленного волокна, для изготовления

огнестойких композиционных материалов.

Согласно одному способу осуществления, указанный термопластичный полимер представляет собой фторированный полимер, полиамид, полиолефин, в частности, полиэфир или сополимер или смесь, по меньшей мере, двух из этих полимеров. Согласно способу реализации, указанный термопластичный полимер представляет собой фторированный полимер, в частности, полимер на основе винилиденфторида (ВДФ) (VDF).

Согласно способу осуществления указанное непрерывное волокно выбрано среди волокон из стекла, углерода, арамида и натуральных волокон, таких как волокна из льна, конопли или сизаля.

ОПИСАНИЕ СПОСОБОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗ ОБРЕТЕНИЯ

Теперь изобретение будет описано более детально и неограничивающим образом в описании, которое следует.

Изобретение предлагает огнестойкий состав, содержащий термопластичный фторированный сополимер, привитый полярной карбоксильной функциональной группой, и волокнистый усилитель, представляющий собой, по меньшей мере, одно непрерывное минеральное или органическое волокно.

Согласно одному способу осуществления, этот привитой фторированный полимер получен согласно способу, включающему в себя: а) смешивание, предпочтительно в расплавленном состоянии, фторированного полимера с полярным мономером, несущим функциональную группу карбоновой кислоты или ангидрида карбоновой кислоты, б) возможное превращение этой смеси в гранулы, порошок, пленку или пластину, с) облучение этой смеси, возможно, в отсутствие кислорода, дозой, изменяющейся в интервале от 1 до 15 Мрад, фотонного или электронного излучения, чтобы осуществить прививку полярного мономера на фторированный полимер и, возможно, удаление остаточного полярного мономера, не прореагировавшего с фторированным мономером. Способ получения этого типа описан, в частности, в заявке ЕР 1484346.

Согласно одному способу осуществления, указанный фторированный полимер представляет собой смолу «ПВДФ», причем этот термин покрывает здесь как гомополимер поливинилиденфторида, так и сополимер винилиденфторида (ВДФ) и, по меньшей мере, одного другого сомономера, выбранного среди винилиденфторида, трифторэтилена, хлортрифторэтилена, 1,2-дифторэтилена, тетрафторэтилена, гексафторпропилена, простого перфторметилвинилового эфира, простого перфторэтилвинилового эфира и простого перфторпропилвинилового эфира, в котором ВДФ составляет по меньшей мере 50% масс.

Полярную карбоксильную группу, привитую на фторированный полимер, несет, по меньшей мере, один полярный мономер, выбранный среди ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, содержащих от 2 до 20 атомов углерода, в частности, от 4 до 10 атомов углерода, таких как акриловая, метакриловая, малеиновая, фумаровая, итаконовая, цитраконовая, аллилантарная, циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая, 4-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая, бицикло(2,2,1)гепт-5-ен-2,3-дикарбоновая и ундециленовая кислоты, а также их ангидридов.

Минеральное или органическое волокно, присутствующее в составе выбирают среди: углеродных волокон, волокон на основе диоксида кремния, как стеклянные волокна, в частности, типа Е, R или S2; волокон на основе бора; керамических волокон, в частности, карбида кремния, карбида бора, карбонитрида бора, нитрида кремния, нитрида бора; базальтовых волокон; волокон или нитей на основе металлов и их сплавов; волокон на основе оксидов металлов; натуральных волокон, таких как льняные

волокна, волокна конопли или сизаля; металлизированных углеродных волокон и металлизированных стеклянных волокон или смесей указанных волокон.

Согласно одному способу осуществления, указанное минеральное или органическое волокно выбрано среди стеклянных и углеродных волокон.

5 Согласно одному способу осуществления, указанное непрерывное минеральное или органическое волокно является однонаправленным и имеет коэффициент формы (отношение длины к диаметру волокна) больше 1000. Волокна могут быть использованы такими, как есть, в форме однонаправленных нитей, или после стадии тканья, в форме
10 ткани, представляющей собой многонаправленную сетку из волокон (2D, 3D или другую).

Состав согласно изобретению может также содержать одну или несколько добавок, выбранных среди пластификаторов, красителей, антистатических средств, огнеупорных средств и смазочных средств.

Согласно второму аспекту, целью изобретения является термопластичный препрег,
15 состоящий из указанного огнестойкого состава. Этот термопластичный препрег состоит из одного или нескольких термопластичных полотен. Термопластичное полотно содержит волокнистый усилитель, который представляет собой однонаправленную ленту из непрерывных волокон, без какого либо перекрывания между волокнами и термопластичным полимером, как матрица, пропитанная в массе указанным
20 усиливающим волокном. Это термопластичное полотно находится в форме рулона с шириной от 5 до 1500 мм, предпочтительно от 25 до 1000 мм, более предпочтительно, от 100 до 800 мм. Это термопластичное полотно имеет толщину, находящуюся в интервале от 0,1 до 0,7 мм, предпочтительно, от 0,15 до 0,5 мм, более предпочтительно, от 0,2 до 0,4 мм. Этот термопластичный препрег изготавливают ламинированием или
25 термопрессованием указанных термопластичных полотен. Когда термопластичный препрег состоит из нескольких термопластичных полотен, непрерывные волокна разных полотен могут или все быть ориентированы в том же самом направлении (0°), или быть ориентированы перпендикулярно (0° - 90°), или быть ориентированы с особыми углами, выбранными для механических характеристик, которые они придают конечному
30 изделию, такими, как 0° - 45° , например. Этот препрег получает улучшенные механические характеристики благодаря отсутствию переплетения указанных волокон между разными полотнами. Этот термопластичный препрег находится в форме рулона, с шириной, находящейся в интервале от 5 до 3000 мм, предпочтительно от 20 до 1500 мм, более предпочтительно, от 100 до 1300 мм, и длину больше 100 метров, предпочтительно,
35 больше 500 м, более предпочтительно, больше 1000 метров. Эти размеры обеспечивают оптимальные условия в отношении производительности для изготовителя композиционного материала.

В препреге согласно изобретению, массовое содержание указанных минеральных или органических волокон находится в интервале от 30 до 90%, предпочтительно, от
40 40 до 80%, благоприятно, от 45 до 65%, более предпочтительно, от 50 до 60%.

Выгода препрегов на основе ПВДФ смолы заключается, прежде всего, в их хороших огнеупорных свойствах, а также, совершенно неожиданно, в их хороших характеристиках дымовых газов и токсичности. В самом деле, степень выброса HF (фтористоводородной кислоты) во время сгорания композиционного материала,
45 содержащего указанный препрег, значительно ниже максимального уровня, разрешенного согласно нормам FAR 25.853 и AITM 3.0005.

Другая выгода препрегов на основе ПВДФ смолы заключается в возможности формования сэндвичевых материалов с пеной из ПВДФ или сотовым материалом из

ПВДФ термосваркой препрега на основе ПВДФ смолы с указанной пеной или указанным сотовым материалом, обеспечивая таким образом прекрасную совместимость между коркой и материалом сердцевины. Указанная пена или указанный сотовый материал из ПВДФ имеют термопластичную природу, что обеспечивает

5 термоформование материала сердцевины для изделий, имеющих сложную форму.

Другая выгода препрегов на основе ПВДФ смолы заключается в низкой температуре плавления (170°C) этой последней, что дает возможность осуществлять формование при низкой температуре, в противоположность полифениленсульфидной смоле, и в течение очень короткого времени, благодаря отсутствию химической реакции во время

10 консолидации, в отличие от фенольных смол.

Другая выгода препрегов на основе ПВДФ смолы заключается в возможности соединения изделий, относящихся к композиционному материалу, изготовленному на основе указанного препрега, сваркой литевых изделий из коротковолокнистых компаундов на основе ПВДФ смолы, вместо склеивания, которое является сложным,

15 или свинчивания этих изделий.

Другой выгодой препрегов на основе ПВДФ смолы, используемых в комбинации, или не в комбинации, с материалом сердцевины из ПВДФ, является возможность повторного использования по причине термопластического характера смолы. В частности, можно повторно использовать отходы производства композиционных

20 материалов, изготовленных с указанным препрегом, а также изделия с конечным сроком службы. Один путь повторного использования состоит в измельчении этих отходов или изделий с конечным сроком службы и компаундировании этого продукта измельчения с гранулами ПВДФ, с получением компаунда на основе ПВДФ смолы и коротких волокон. Этот компаунд представляет собой, следовательно, путь повторного

25 использования волокна и матрицы ПВДФ.

Другая выгода препрегов на основе ПВДФ смолы заключается в их очень продолжительной стабильности, в течение нескольких лет, даже нескольких десятков лет, и это без хранения при контролируемой температуре.

Другая выгода препрегов на основе ПВДФ смолы заключается в их очень высокой химической устойчивости и их исключительной стойкости к УФ-излучению, и, следовательно, исключительной долговечности, которую они придают композиционному материалу.

35 Другая выгода препрегов на основе ПВДФ смолы заключается в возможности формования композиционного материала, покрывая его декоративной пленкой для улучшения конечного внешнего вида изделия, а также его прочности. Пленки на основе ПВДФ смолы или Tedlar[®] являются особенно подходящими для этого применения.

Другой аспект изобретения представляет собой, следовательно, композиционный материал, содержащий препрег, описанный выше. Монолитные или сэндвичевые композиционные материалы могут быть изготовлены на основе этих препрегов. Монолитный композиционный материал состоит только из препрега, тогда как сэндвичевый композиционный материал содержит материал сердцевины между двумя пленками, состоящими из препрега. В качестве материала сердцевины можно назвать

45 пены и сотовые материалы, которые позволяют облегчить изделие, все еще сохраняя высокий уровень жесткости.

Другой аспект изобретения нацелен на различные способы изготовления композиционного материала согласно изобретению, а именно, непрерывное

ламинирование в случае двумерных изделий, вакуумное формование и термопрессование в случае трехмерных изделий.

Непрерывное ламинирование позволяет непрерывно изготавливать монолитные или сэндвичевые панели на прокатном стане, создающем низкое давление от 0,1 до 3 бар, предпочтительно, от 0,5 до 2 бар, и при температуре, находящейся в интервале от 180°C до 240°C, предпочтительно, от 190 до 220°C.

Вакуумное формование позволяет изготавливать изделия простой или сложной формы, монолитные или сэндвичевые. Изделие формуют между твердой формой и гибкой крышкой, между которыми создают вакуум (от 0,1 мбар до 900 мбар, предпочтительно, от 1 мбар до 200 мбар) и при температуре, находящейся в интервале от 180°C до 240°C, предпочтительно, от 190 до 220°C. Твердая форма может быть из композиционного материала или из металла. Гибкая крышка может представлять собой силиконовую крышку или термопластичную пленку (полиамид, полиимид, и.т.д.).

Термопрессование позволяет изготавливать изделия простой или сложной формы, монолитные или сэндвичевые. Изделие формуют между твердой формой и твердой противотвердой, между которыми прикладывают давление (от 0,1 до 50 бар, предпочтительно, от 1 до 15 бар) и при температуре, находящейся в интервале от 180°C до 240°C, предпочтительно, от 190 до 220°C. Обычно, форма изготовлена из металла.

Эти композиционные материалы используют для изготовления формованных или ламинированных изделий в области авиации, судостроении, железнодорожного или автомобильного транспорта, или строительства, причем указанные изделия являются структурными механическими изделиями (требующими модуля больше 15 ГПа) или полуструктурными (модуль которых находится в интервале от 8 до 15 ГПа).

Согласно другому аспекту, изобретение касается применения препрегов, содержащих термопластичный полимер и волокнистый усилитель, состоящий из по меньшей мере одного однонаправленного непрерывного волокна, для изготовления огнестойких композиционных материалов.

Указанный термопластичный полимер выбирают среди фторированных полимеров, полиамидов, полиолефинов, в частности, полипропилена, сложных полиэфиров или сополимеров или смесей, по меньшей мере, двух из этих полимеров.

Согласно одному способу осуществления, указанный термопластичный полимер представляет собой «ПВДФ» смолу, причем этот термин покрывает здесь как гомополимер поливинилиденфторида, так и сополимер винилиденфторида (ВДФ) и, по меньшей мере, одного другого сомономера, выбранного среди винилфторида, трифторэтилена, хлортрифторэтилена, 1,2-дифторэтилена, тетрафторэтилена, гексафторпропилена, простого перфторметилвинилового эфира, простого перфторэтилвинилового эфира и простого перфторпропилвинилового эфира, в котором ВДФ составляет по меньшей мере 50% масс.

Согласно одному способу осуществления, ПВДФ привит полярной карбоксильной функциональной группой, которую несет по меньшей мере один полярный мономер, выбранный среди ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, содержащих от 2 до 20 атомов углерода, и, в частности, от 4 до 10 атомов углерода, таких как акриловая, метакриловая, малеиновая, фумаровая, итаконовая, цитраконовая, аллилантарная, циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая, 4-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая, бицикло (2,2,1)гепт-5-ен-2,3-дикарбоновая и ундециленовая кислоты, а также их ангидридов.

Согласно другому способу осуществления ПВДФ является не привитым.

Непрерывное волокно, входящее в состав упомянутого препрега, выбирают среди

стеклянных углеродных, арамидных волокон и натуральных волокон, таких как льняное, волокно конопли или сизаля. Массовое содержание указанных волокон находится в интервале от 30 до 90%, предпочтительно, от 40 до 80%, благоприятно, от 45 до 65% и еще более предпочтительно, от 50 до 60%, по отношению к общей массе препрега.

5 Было констатировано, что выбросы фтористоводородной кислоты во время сгорания указанного препрега меньше 200 ч/млн, предпочтительно, меньше 100 ч/млн, более предпочтительно, меньше 50 ч/млн согласно нормам FAR 25.853 и AITM 3.0005. Это рекомендует его, в частности, для изготовления изделий для:

10 - обустройства интерьера самолетов, поездов, судов, автобусов: сиденья, перегородки, внутренние покрытия, полы, мебель кабины пилотов, мебель пассажирской зоны, тележки, оборудование в технических зонах, баллистические средства защиты, включая внешние, ваннные комнаты, туалеты_

15 - изделия для зданий: вентиляционное оборудование, баллистические средства защиты, перегородки и внутренние или внешние устройства, элементы, участвующие в структуре здания.

ПРИМЕРЫ

Следующие примеры иллюстрируют изобретение, не ограничивая его.

20 Препреги были изготовлены, исходя из гомополимера ПВДФ, привитого приблизительно 0,6% малеинового ангидрида и непрерывного волокна, нанесением порошкового покрытия и затем термопрессованием под давлением 10 бар в течение 15 минут. Количества HF, выделяемые во время этой операции были измерены согласно норме AITM 3.0005. Полученные величины представлены в таблице 1.

Таблица 1

25	Тип непрерывного волокна	Температура термопрессования	Содержание волокна	Толщина препрега	Выбросы HF
	Лен	230°C	45%	1,8 мм	<30 ч/млн
	Углерод	200°C	50%	1,2 мм	<20 ч/млн

30 (57) Формула изобретения

1. Термопластичный препрег, состоящий из огнестойкого состава, содержащего термопластичный фторированный полимер, привитый полярной карбоксильной функциональной группой, и волокнистый усилитель, представляющий собой по меньшей мере одно непрерывное минеральное или органическое волокно, в котором массовое содержание указанных минеральных или органических волокон находится в интервале от 40 до 80%, и

35 в котором указанный фторированный полимер представляет собой поли (винилиденфторид) (ПВДФ) или сополимер винилиденфторида.

2. Препрег по п. 1, в котором указанный фторированный полимер представляет собой ПВДФ или сополимер винилиденфторида и по меньшей мере одного другого сомономер, выбранного среди винилфторида, трифторметилена, хлортрифторэтилена, 1,2-дифторэтилена, тетрафторэтилена, гексафторпропилен, простого перфторметилвинилового эфира, простого перфторэтилвинилового эфира и перфторпропилвинилового эфира, в котором винилиденфторид составляет по меньшей мере 50 мас.%.
45

3. Препрег по любому из пп. 1 и 2, в котором указанное минеральное или органическое волокно выбрано из: углеродных волокон; волокон на основе диоксида кремния, как стеклянные волокна, в частности, типа E, R или S2; волокон на основе бора; керамических волокон, в частности карбида кремния, карбида бора, карбонитрида

бора, нитрида кремния, нитрида бора; базальтовых волокон; волокон или нитей на основе металлов и их сплавов; волокон на основе оксидов металлов; натуральных волокон, таких как льняные волокна, волокна конопли или сизаля; металлизированные углеродные волокна и металлизированные стеклянные волокна или смесей указанных

5 волокон.

4. Препрег по любому из пп. 1-3, в котором указанное непрерывное минеральное или органическое волокно является однонаправленным и имеет коэффициент формы больше 1000.

5. Препрег по любому из пп. 1-4, содержащий одну или несколько добавок, выбранных из пластификаторов, красителей, антистатических агентов, огнеупорных средств и смазочных средств.

6. Препрег по любому из пп. 1-5, в котором указанную полярную карбоксильную группу несет по меньшей мере один полярный мономер, выбранный из ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, содержащих от 2 до 20 атомов углерода, и, в частности, от 4 до 10 атомов углерода, таких как акриловая, метакриловая, малеиновая, фумаровая, итаконовая, цитраконовая, аллилантарная, циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая, 4-метилциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновая, бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновая и ундециленовая кислоты, а также их ангидридов.

7. Препрег по любому из пп. 1-6, в котором массовое содержание указанных минеральных или органических волокон находится в интервале от 45 до 65%.

8. Препрег по любому из пп. 1-7, в котором массовое содержание указанных минеральных или органических волокон находится в интервале от 50 до 60%.

9. Композиционный материал, содержащий препрег по любому из пп. 1-8.

10. Композиционный материал по п. 9 в форме монолитной панели, состоящей из указанного препрега.

11. Композиционный материал по п. 9, содержащий материал сердцевины, заключенный в виде сэндвича между по меньшей мере двумя указанными препрегами, служащими пленками.

12. Композиционный материал по п. 11, в котором указанный материал сердцевины представляет собой пенный материал, в частности пену ПВДФ, или материал в виде сот, в частности, из ПВДФ.

13. Способ изготовления композиционного материала по любому из пп. 9-12 методом непрерывного ламинирования при давлении от 0,1 до 3 бар, предпочтительно от 0,5 до 2 бар и при температуре, изменяющейся в интервале от 180 до 240°C, предпочтительно от 190 до 220°C.

14. Способ изготовления композиционного материала по любому из пп. 9-12 методом вакуумного формования, используя твердую форму из композиционного материала или металла и гибкий резервуар с пониженным давлением, изменяющимся от 0,1 до 900 мбар, предпочтительно от 1 до 200 мбар и при температуре, изменяющейся в интервале от 180 до 240°C, предпочтительно от 190 до 220°C.

15. Способ изготовления композиционного материала по любому из пп. 9-12 методом термокомпрессионного формования в металлической форме при давлении, изменяющимся от 0,1 до 50 бар, предпочтительно от 1 до 15 бар и при температуре, от 180 до 240°C, предпочтительно от 190 до 220°C.

16. Применение композиционных материалов по любому из пп. 9-12 для изготовления формованных или ламинированных изделий в области авионавтики, судостроения, железнодорожном или автомобильном транспорте, или в строительстве, в частности, указанные изделия представляют собой структурные или полуструктурные механические

изделия.

5

10

15

20

25

30

35

40

45