



(51) МПК  
*C08G 59/50* (2006.01)  
*C07C 209/78* (2006.01)  
*C07C 211/52* (2006.01)  
*C09D 163/00* (2006.01)  
*B05D 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012142322/04, 01.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 01.03.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 05.03.2010 GB 1003643.2

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2014 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 10.03.2016 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: .DE 2339237 A1, 20.02.1975. SU 1375122 A3, 15.02.1988 & US4978791. GB 1207377 A , 30.09.1970. WO 2005/030893 A1, 07.04.2005. RU 2178425 C2, 20.01.2002. SU 115541 A1, 01.01.1958 .

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 05.10.2012

(86) Заявка РСТ:  
 GB 2011/050412 (01.03.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2011/107796 (09.09.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
 ООО "Юридическая фирма Городисский и  
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

**МОРТИМЕР Стив (GB),  
 ПАТЕЛ Нил (GB),  
 КОЗ Джон (GB)**

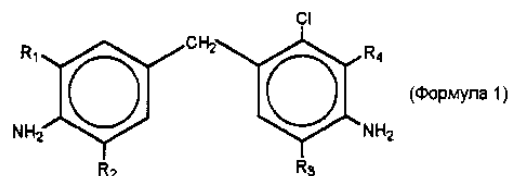
(73) Патентообладатель(и):

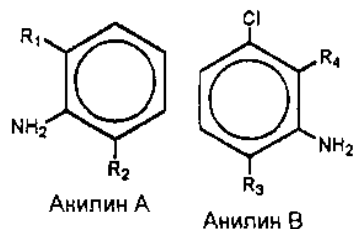
**ХЕКСЕЛ КОМПОЗИТС ЛИМИТЕД (GB)**

## (54) НОВЫЕ ОТВЕРДИТЕЛИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому жидкому при комнатной температуре отвердителю смолы, предпочтительно эпоксидной смолы. Отвердитель представляет собой гибридный метилен-бис-анилин формулы (1)





в которой каждый из  $R_1$ - $R_4$  независимо выбран из неразветвленного или разветвленного  $C_1$ - $C_5$ -алкила. Изобретение также относится к смеси в жидкой форме, полученной взаимодействием анилина А и анилина В с формальдегидом в кислотной среде и содержащей гибридный метилен-бис-анилин А (А-А), гибридный метилен-бис-анилин В (В-В) и 30-63 мас.% гибридного метилен-бис-анилина формулы (1), к способу ее получения, а также к двухкомпонентной отверждаемой полимерной

системе, содержащей жидкий вышеуказанный отвердитель или вышеуказанную смесь и отверждаемую смолу, предпочтительно эпоксидную смолу. Изобретение также относится к отвержденной смоле, предназначенной для получения структурированных материалов, и к способу ее получения. Способ заключается в смешении компонентов двухкомпонентной отверждаемой полимерной системы, с последующим отверждением при повышенной температуре. Смола предпочтительно имеет по меньшей мере одну или несколько характеристик, выбранных из следующих физических свойств:  $T_g$  в сухом состоянии выше  $170^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  во влажном состоянии выше  $150^\circ\text{C}$  и модуль упругости, по меньшей мере, 3,0 ГПа без

присутствия каких-либо структурированных волокон. 6 н. и 11 з.п. ф-лы, 3 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08G 59/50* (2006.01)  
*C07C 209/78* (2006.01)  
*C07C 211/52* (2006.01)  
*C09D 163/00* (2006.01)  
*B05D 1/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012142322/04, 01.03.2011

(24) Effective date for property rights:  
01.03.2011

Priority:

(30) Convention priority:  
05.03.2010 GB 1003643.2

(43) Application published: 10.04.2014 Bull. № 10

(45) Date of publication: 10.03.2016 Bull. № 7

(85) Commencement of national phase: 05.10.2012

(86) PCT application:  
GB 2011/050412 (01.03.2011)(87) PCT publication:  
WO 2011/107796 (09.09.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

**MORTIMER Stiv (GB),  
PATEL Nil (GB),  
KOZ Dzhon (GB)**

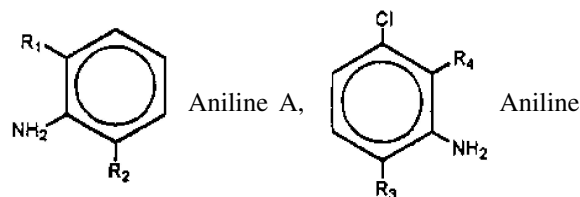
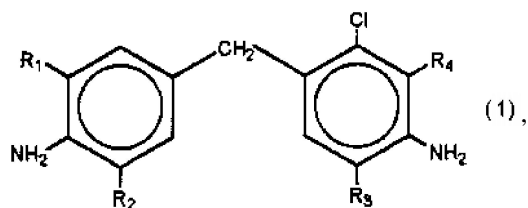
(73) Proprietor(s):

**KHEKSEL KOMPOZITS LIMITED (GB)**(54) **NOVEL CURING AGENTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: curing agent is a hybrid methylene-bis-aniline of formula (1)



B,

in which each of R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> is independently selected from a straight or branched C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl. The invention also relates to a mixture in a liquid form, obtained by

reacting the aniline A and aniline B with formaldehyde in an acidic medium and containing a hybrid methylene-bis-aniline A (A-A), hybrid methylene-bis-aniline B (B-B) and 30-63 wt % of a hybrid methylene-bis-aniline of formula (1), a method for production thereof, as well as a two-component curable polymer system containing the said liquid curing agent or the said mixture and a curable resin, preferably epoxy resin. The invention also relates to a cured resin for producing structured materials and a method for production thereof. The method comprises mixing components of the two-component curable polymer system, followed by curing at high temperature. The resin preferably has one or more characteristics selected from the following physical properties: T<sub>s</sub> in a dry state higher than 170°C, T<sub>s</sub> in a wet state higher than 150°C and modulus of elasticity of at least 3.0 GPa without any structured fibres.

EFFECT: improved characteristics.

17 cl, 3 tbl, 7 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к новым материалам, подходящим для использования в качестве отвердителей, в частности для эпоксидных смол, и которые являются жидкостями при комнатной температуре.

5 Предпосылки создания изобретения

Отверждающие агенты, или отвердители, используются для взаимодействия с мономером смолы, таким как эпоксид, изоцианат, кислотный ангидрид и т.д., с получением отвержденной полимерной смолы.

10 Получаемые отвержденные смолы используются в различных отраслях и в широком ряду применений. Химические и физические свойства получаемых отвержденных смол широко варьируются, главным образом, в зависимости от выбора мономера и отвердителя.

15 Имеется потребность в отверждающихся полимерных системах, которые могут обеспечить улучшенные химические и физические свойства, в частности, для использования в требующихся применениях, таких как для использования в аэрокосмических композитных материалах.

Обычно жидкую смесь мономера смолы и отвердителя впрыскивают или вливают в волокнистую армирующую структуру, например, в так называемых способах литьевого прессования или вливания. Это включает получение жидкой смеси, содержащей как 20 отверждающуюся смолу, так и отвердителя, при повышенной температуре, чтобы снизить вязкость, пригодную для вливания. Отвердитель поэтому должен иметь низкую реакционную способность для предотвращения преждевременной реакции, имеющей место до вливания. После вливания получаемый композитный материал отверждают выдержкой при повышенной температуре с получением отвержденного композитного 25 материала.

Традиционно такие жидкие смеси получают как однокомпонентные системы, комбинирующие мономер смолы и отвердитель, однородно смешанные вместе. Это является удобным, т.к. позволяет конечному пользователю вводить только одну композицию в волокнистое армирование. Такие однокомпонентные системы являются 30 обычно полутвердыми и становятся жидкостью только при повышенной температуре, например, от 60°C до 100°C, когда требуется для использования. Так как отвердитель и смола находятся вместе в одном и том же материале, отвердитель должен выбираться так, чтобы иметь низкую реакционную способность. Низкая реакционная способность должна также сохраняться при увеличенной температуре, когда композиция становится 35 текучей жидкостью.

Особенно пригодным типом отвердителя являются ароматические амины, т.к. они обеспечивают хорошие структурированные характеристики вместе с низкой реакционной способностью. Известные ароматические амины, которые имеют хорошие механические характеристики в отвержденной смоле, являются все твердыми при комнатной 40 температуре.

Однако свойственная реакционная способность между мономером смолы и отвердителем никогда не может быть удалена полностью, даже когда они находятся в твердой форме, и это ограничивает объем материала, который может 45 транспортироваться, и когда присутствуют опасные температурные условия. Кроме того, если определена категория транспортирования UN4.1, тогда для таких однокомпонентных композиций отверждающейся смолы морское транспортирование является трудным, а воздушное транспортирование запрещено.

Поэтому весьма желательными были бы дальнейшие улучшения в области композиций

отверждающейся смолы, которые могут дать отвержденные смолы, подходящие для использования в структурированных применениях.

#### Краткое описание изобретения

Авторы настоящего изобретения установили, что значительные улучшения могут быть получены введением инновационной стадии отхода от однокомпонентной системы. Если, например, может быть разработана двухкомпонентная система, включающая физическое отделение мономера от отвердителя, это может исключить любые проблемы, связанные с нежелательной реакцией в процессе транспортирования и хранения. Такие двухкомпонентные системы, однако, включают дополнительную стадию для конечного пользователя смешения двух компонентов вместе перед использованием.

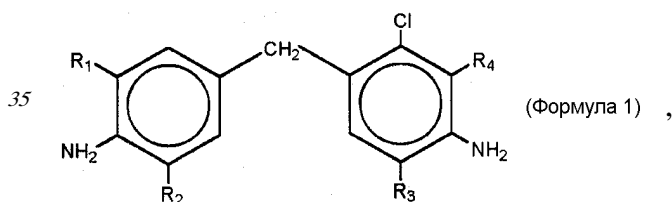
Однако, как рассмотрено, ароматические аминные отвердители, известные как способные обеспечить превосходные структурированные механические свойства в отвержденной смоле вместе с низкой реакционной способностью, являются твердыми кристаллическими веществами при комнатной температуре. Введение указанных отвердителей в двухкомпонентные системы поэтому также требует стадию нагревания и плавления до, в процессе и после смешения и поэтому становится неудобным для конечного пользователя.

Жидкие ароматические амины известны, но имеют реакционную способность, которая является неприемлемо высокой, так что преждевременная реакция имеет место прежде, чем имеет место пропитка.

Можно смешивать твердые ароматические амины с другими жидкими ароматическими аминами, но известные жидкие ароматические амины дают плохие механические характеристики в отвержденной смоле и имеют нежелательную высокую реакционную способность.

Таким образом, принятие двухкомпонентной жидкой системы отверждения, которая имеет низкую реакционную способность и еще способна к получению отвержденной полимерной системы, имеющей механические свойства, подходящие для использования в структурированном применении, в частности, в аэрокосмическом применении, оказывается невозможным с известными системами.

Тем не менее авторами были проведены инновационные исследования по решению указанных трудностей. Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение относится к отвердителям, имеющим формулу



в которой  $R_1$ - $R_4$  каждый выбран из линейного или разветвленного  $C_1$ - $C_5$ алкила.

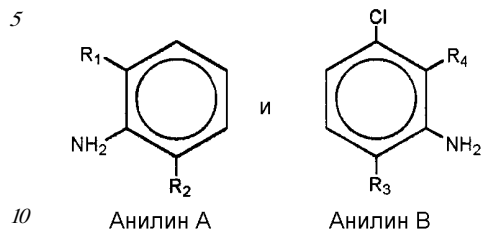
Такие материалы обычно называются метилен-бис-анилинами, где нет отсутствия симметрии между двумя анилиновыми кольцами. Тем не менее для удобства такие материалы называются здесь гибридными метилен-бис-анилинами. Было установлено, что такие гибридные метилен-бис-анилины являются жидкостями при комнатной температуре и дают еще отвержденные полимерные системы, в частности, с эпоксидами, имеющие превосходные механические свойства, подходящие для использования в структурированных применениях, в частности в аэрокосмических применениях.

Таким образом, они могут успешно использоваться как часть двухкомпонентной жидкой отверждающейся полимерной композиции.

Ссылки здесь на термины «жидкий» или «жидкий при комнатной температуре»

означают, что рассматриваемые материалы имеют температуру плавления ниже 25°C, предпочтительно, ниже 20°C и не кристаллизуются во времени.

Указанные материалы могут быть удобно получены, во втором аспекте настоящего изобретения, взаимодействием двух анилинов со следующими формулами:



в кислотной среде с формальдегидом или соединениями, которые образуют формальдегид.

Например, формальдегид может быть в форме раствора формалина, параформальдегида или триоксана или других известных форм свободного или

15

связанного формальдегида.

Массовое соотношение анилина А и анилина В может варьироваться в широком интервале. Однако было установлено, что обычно больше гибридного метилен-бис-анилина образуется, когда количества анилина А и анилина В являются сравнимыми. Таким образом, массовое соотношение анилина А и анилина В составляет от 4:1 до 1:

20

4, более предпочтительно, от 2:1 до 1:2.

Такая реакция неизбежно дает в результате образование симметричных А-А и В-В бис-анилинов, а также требуемого гибридного А-В метилен-бис-анилина.

Таким образом, в третьем аспекте настоящее изобретение относится к смеси метилен-бис-анилинов А-А, В-В и А-В, полученной взаимодействием вместе анилинов А и В,

25

которые отличаются друг от друга, как определено выше, в кислотной среде с формальдегидом или соединениями, которые образуют формальдегид.

Было также установлено, что такие смеси являются жидкостью при комнатной температуре, несмотря на присутствие симметричных бис-анилинов, и что они обеспечивают отвержденные смолы с превосходными механическими свойствами.

Однако, предпочтительно, смесь содержит, по меньшей мере, 30% масс.,

30

предпочтительно, по меньшей мере, 40% масс., предпочтительно, по меньшей мере, 50% масс., гибридного метилен-бис-анилина А-В, т.е. формулы I.

Радикалы R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> представляют собой каждый либо неразветвленную, либо

35

разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкил-группу. Предпочтительно, они представляют собой каждый либо неразветвленную, либо разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил-группу, более предпочтительно, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкил-группу. Было установлено, что такое регулирование R-групп необходимо для того, чтобы гибридный бис-анилин оставался жидкостью при обеспечении хороших структурированных характеристик.

Особенно предпочтительной является молекула, в которой R<sub>1</sub> представляет собой

40

CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> представляет собой CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> представляет собой C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, и R<sub>4</sub> представляет собой C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Как рассмотрено выше, гибридные метилен-бис-анилины согласно настоящему

45

изобретению являются подходящими для использования в двухкомпонентной жидкой системе отверждения смолы. Таким образом, в четвертом аспекте настоящее изобретение относится к двухкомпонентной жидкой отверждающейся полимерной системе, содержащей первый жидкий компонент, содержащий гибридный метилен-бис-анилин,

как описано здесь, и второй жидкий компонент, содержащий отверждающуюся смолу.

В такой двухкомпонентной системе обычно первый жидкий компонент содержит, по меньшей мере, 50% масс. гибридного метилен-бис-анилина (т.е. формулы I) или смеси, содержащей гибридный метилен-бис-анилин согласно настоящему изобретению.

5 Обычно второй компонент содержит, по меньшей мере, 50% масс. жидкой отверждающейся смолы.

В пятом аспекте настоящее изобретение относится к способу смешения вместе двух компонентов четвертого аспекта с образованием смеси, затем отверждения смеси выдержкой при повышенной температуре.

10 В шестом аспекте настоящее изобретение относится к отвержденной смоле, полученной способом согласно пятому аспекту изобретения.

Предпочтительно, отвержденная смола без присутствия каких-либо структурированных волокон имеет, по меньшей мере, одно, предпочтительно, по меньшей мере, два, более предпочтительно, все из следующих физических свойств:  $T_g$  в сухом состоянии выше  $170^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  во влажном состоянии выше  $150^\circ\text{C}$  и модуль упругости выше 3,0 ГПа.

15 Обычно смесь вливают или впрыскивают в структурированную волокнистую структуру, известную как волокнистая заготовка, перед отверждением. Например, структурированной волокнистой структурой может быть структурированный слой волокон.

В предпочтительном варианте отвержденная смола принимает форму структурированного компонента, например аэрокосмического структурированного компонента.

25 Волокна в структурированных волокнистых слоях заготовки могут быть однонаправленными, тканевой формы или многоосными. Размещение волокон в смежных слоях может быть ортогональным друг к другу в так называемом размещении 0/90, обозначающем углы между смежными волокнистыми слоями. Другие размещения, такие как 0/+45/-45/90, являются, конечно, возможными среди многих других размещений.

30 Волокна могут содержать расщепленные (т.е. разрушенные при растяжении), избирательно дискретные и сплошные волокна.

Структурированные волокна могут быть выполнены из широкого ряда материалов, таких как стекло, углерод, графит, металлизированные полимеры, арамид и их смеси. Углеродные волокна являются предпочтительными.

35 Отверждающаяся смола может быть выбрана, например, из эпоксида, изоцианата и кислотного ангидрида. Предпочтительно, отверждающейся смолой является эпоксидная смола или изоцианатная смола.

Подходящие эпоксидные смолы могут содержать монофункциональные, дифункциональные, трифункциональные и тетрафункциональные эпоксидные смолы.

40 Подходящие дифункциональные эпоксидные смолы включают в себя, путем примера, дифункциональные эпоксидные смолы на основе: диглицидилового простого эфира бисфенола F, бисфенола A (необязательно бромированного), фенол- и крезол-эпоксиноволаков, глицидиловых простых эфиров фенольно-альдегидных аддуктов, глицидиловых простых эфиров алифатических диолов, диглицидилового простого эфира диэтиленгликоля, ароматических эпоксидных смол, алифатических полиглицидиловых простых эфиров, эпоксидированных олефинов, бромированных смол, ароматических глицидиламинов, гетероциклических глицидилимидинов и -амидов, фторированных эпоксидных смол или любой их комбинации.

Дифункциональные эпоксидные смолы могут быть, предпочтительно, выбраны из диглицидилового простого эфира бисфенола F, диглицидилового простого эфира бисфенола А, диглицидилдигидроксиафталина или любой их комбинации.

Подходящие трифункциональные эпоксидные смолы выбираются из  
 5 трифункциональных эпоксидных смол на основе фенол- и крезол-эпоксиноволаков, глицидиловых простых эфиров фенольно-альдегидных аддуктов, ароматических эпоксидных смол, алифатических триглицидиловых простых эфиров, диалифатических триглицидиловых простых эфиров, алифатических полиглицидиловых простых эфиров, эпоксидированных олефинов, бромированных смол, триглицидиламинофенилов,  
 10 ароматических глицидиламинов, гетероциклических глицидилимидинов и -амидов, фторированных эпоксидных смол или любой их комбинации.

Подходящие тетрафункциональные эпоксидные смолы включают в себя N,N,N',N'-тетраглицидил-мета-ксилолдиамин (коммерчески доступный от фирмы Mitsubishi Gas Chemical Company под маркой Tetrad-X и как Erisys GA-240 от фирмы CVC Chemicals) и  
 15 N,N,N',N'-тетраглицидилметилендиамин (например, MY721) от фирмы Huntsman Advanced Materials.

Настоящее изобретение теперь будет проиллюстрировано посредством примеров.

### **ПРИМЕРЫ**

Примеры 1-5 показывают получение отвердителей. Примеры 6 и 7 показывают  
 20 отвержденные системы эпоксидной смолы.

#### Сравнительный пример 1

#### Синтез метилен-диэтиланилин-диизопропиланилина ((М-ДЭАДИПА) (M-DEADIPA))

Смешивают 35 мл пропан-2-ола, 65 мл воды и 15,4 мл концентрированной серной кислоты и добавляют к 21,9 г 2,6-диэтиланилина ((ДЭА)(DEA)) и 28,1 г 2,6-  
 25 диизопропиланилина ((ДИПА)(DIPA)) в реакционной колбе объемом 500 мл, обеспеченной механической мешалкой. Полученную кристаллическую суспензию нагревают при 60°C с перемешиванием и в течение 30 мин добавляют 13,3 мл 35% масс./масс. водного раствора формальдегида. Суспензия постепенно становится менее вязкой и визуальна более прозрачной. Через 5 ч смесь снова становится непрозрачной и  
 30 охлаждается до комнатной температуры перед нейтрализацией 35% аммиачным раствором. Продукт экстрагируют хлороформом (в котором смесь полностью растворяется) и промывают дистиллированной водой. Прозрачную органическую фазу сушат над сульфатом натрия, фильтруют, и растворитель удаляют роторным пленочным испарением. Получают 49 г прозрачной янтарной вязкой жидкости. Кристаллизация  
 35 может быть видна в данном продукте через 14 суток (336 ч) при комнатной температуре.

Таким образом, хотя гибридный метилен-бис-анилин был получен, он не является стабильной жидкостью.

#### Сравнительный пример 2

#### Синтез метилен-метиизопропиланилина-диэтиланилина ((М-МИПАДЭА) (M-MIPADEA))

Используют условия примера 1, за исключением того, что смесь аминов содержит 2-метил-6-изопропиланилин ((МИПА)(MIPA)) и 2,6-диэтиланилин ((ДЭА)(DEA)). Проводят ряд реакций, в которых соотношение МИПА:ДЭА варьируется при использовании 14,71 мл раствора формалина в качестве источника формальдегида.  
 45 Используемые количества показаны ниже.

Таблица 1

Пример	Исходные материалы		Продукты реакции		
	МИПА, г	ДЭА, г	ММИПА, %	МДЭА, %	Гибрид, %
2,1	8,3	41,5	2,8	74,9	22,3
2,2	16,7	33,3	7,8	49,7	42,5
2,3	25	25	21,0	29,0	49,0
2,4	33,3	16,7	37,7	9,9	52,4

Примечание: Кислотной смесью является 127 мл смеси 194 мл пропан-2-ола, 359 мл воды и 85,2 мл концентрированной серной кислоты.

Пример	Устойчивость к кристаллизации
2,1	Кристаллизуется сразу после роторного пленочного испарения
2,2	Кристаллизуется с 1 ч выделением
2,3	Кристаллизуется через 3 суток (72 ч)
2,4	Кристаллизуется через 2 недели (336 ч)

Продукт из примера 2,4 имеет частичную жидкую фазу через 2 недели (336 ч), но большая часть продукта кристаллизуется, и смесь не может быть вылита из ее сосуда без предварительного нагревания для расплавления кристаллов.

#### Сравнительный пример 3

##### Получение смеси М-МИПА и М-ДЭА

25 г М-МИПА и 20,3 г М-ДЭА расплавляют нагреванием при 100°C. Затем два жидких отвердителя смешивают вместе и охлаждают до комнатной температуры с образованием вязкого коричневого полутвердого вещества. Кристаллизация имеет место в 1 день (24 ч).

#### Пример 4

##### Синтез М-МИПАХДЭА

В 5-литровый фланцевый реакционный сосуд помещают смесь 137 мл серной кислоты, 580 мл воды и 313 мл пропан-2-ола. В сосуд добавляют 250 г 3-хлоро-2,6-диэтиланилина и 203 г 2-метил-6-изопропиланилина. Колбу обеспечивают мешалкой, капельной воронкой и холодильником, и температуру повышают до 60°C.

В течение 1 ч добавляют 120 мл раствора формалина (35% масс./масс.), и затем нагревание продолжается в течение 5 ч. Содержимое сосуда охлаждают и нейтрализуют аммиачным раствором.

Продукт экстрагируют в этилацетате, промывают водой, сушат над сульфатом натрия, фильтруют и подвергают роторному испарению с получением 467 г янтарной жидкости.

Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии ((ВЭЖХ)(HPLC)) показывает, что требуемый гибридный метилен-бис-анилин М-МИПАХДЭА присутствует в количестве 63% масс. от общей массы вместе с 15% масс. М-МИПА и 21% масс. М-ХДЭА.

Жидкость не показывает признаков кристаллизации в течение 3 мес. (2160 ч).

#### Сравнительный пример 5

##### Получение смеси М-МИПА и М-ХДЭА

25 г М-МИПА и 20,3 г М-ХДЭА расплавляют нагреванием при 100°C. Затем два жидких отвердителя смешивают вместе и охлаждают до комнатной температуры с

образованием вязкого коричневого полутвердого вещества. Кристаллизация имеет место в 1 день (24 ч).

Сравнение данного примера с примером 4 показывает, что гибридный бис-анилин по существу получается как стабильная жидкость при комнатной температуре.

#### 5 Пример 6

##### Получение рецептуры смолы на основе М-МИПАХДЭА

100 г эпоксидной смолы MY721 (фирма Huntsman Advanced Materials, Швейцария) смешивают с 76,3 г отвердителя М-МИПАХДЭА, полученного в примере 5, при температуре 80°C с образованием гомогенной смеси.

#### 10 Сравнительный пример 7

##### Получение рецептуры смолы на основе смеси М-МИПА и М-ХДЭА

100 г эпоксидной смолы MY721 (фирма Huntsman Advanced Materials, Швейцария) смешивают с 34,3 г отвердителя М-МИПА и 41,9 г отвердителя М-ХДЭА при температуре 80°C с образованием гомогенной смеси. М-МИПА и М-ХДЭА  
15 предварительно расплавляют при 100°C до полностью жидкого состояния.

#### Сравнение свойств примеров 6 и 7

Свойства материалов примеров 6 и 7 сравнивают со свойствами коммерческой смолы литьевого прессования RTM6 (доступной от фирмы Hexcel) в таблице ниже. Реакционная способность и T<sub>c</sub> являются подобными характеристикам RTM6, делая их подходящими  
20 для формования аэрокосмического жидкого композита.

Однако, поскольку отвердитель примера 7 кристаллизуется, он не подходит для двухкомпонентной полимерной системы. Отвердитель примера 6 не кристаллизуется, имеет низкую реакционную способность и поэтому подходит для двухкомпонентной полимерной системы.

25

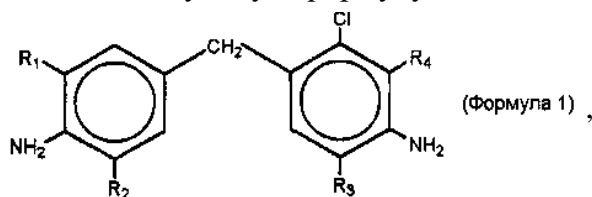
Испыта- ние	Единицы	RTM6	Пример 6	Пример 7
Начало T <sub>c</sub> (по ме- тоду ДСК)	°C	-16,5	-8,8	-12,0
30 Средняя T <sub>c</sub> (по ме- тоду ДСК)	°C	-15,1	-7,8	-9,0
35 Пиковое начало (по мето- ду ДСК)	°C	214	217	202
Пик (по методу ДСК)	°C	242	251	244
40 Разность по высоте ДН (по методу ДСК)	Джг <sup>-1</sup>	411	392	432
T <sub>c</sub> в су- хом состо- янии	°C	200	208	207
45 T <sub>c</sub> во влажном состоя- нии	°C	167	186	180
Изотерми- ческая вяз- кость@ при 120°C	мПас	30	44	53
Изотерми-	мПас	49	70	70

5	чешская вязкость@ при 120°C через 60 мин				
	Модуль упругости	ГПа	3,3	3,7	3,7

Можно видеть, что жидкий гибридный бис-анилин, используемый в примере 6, хотя является стабильной жидкостью при комнатной температуре, также дает отвержденные смолы с превосходными механическими свойствами.

Формула изобретения

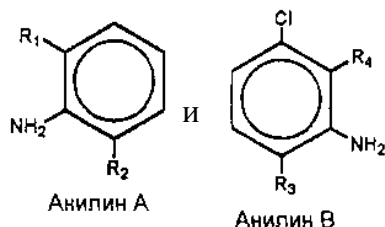
1. Отвердитель смолы, представляющий собой гибридный метилен-бис-анилин, который имеет следующую формулу



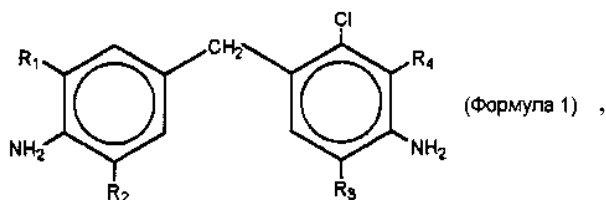
20 в которой каждый из R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> независимо выбран из неразветвленного или разветвленного C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкила, который представляет собой жидкость при комнатной температуре.

25 2. Отвердитель смолы по п. 1, в котором каждый из R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> представляет собой неразветвленную или разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил-группу, более предпочтительно, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкилгруппу.

3. Способ получения смеси, включающей отвердитель по п. 1, включающий взаимодействие двух анилинов А и В при массовом соотношении (анилин А):(анилин В) от 4:1 до 1:4, имеющих следующие структурные формулы



35 в кислотной среде с формальдегидом или соединениями, которые образуют формальдегид, с получением смеси, включающей гибридный метилен-бис-анилин анилина А и анилина В, метилен-бис анилин анилина А (А-А) и метилен-бис анилин анилина В (В-В), где гибридный метилен-бис-анилин представлен формулой (1)



45 в которой каждый из R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> независимо выбран из неразветвленного или разветвленного C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкила,

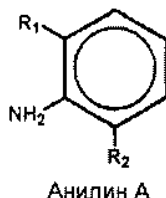
где смесь представляет собой жидкость при комнатной температуре.

4. Способ по п. 3, в котором массовое соотношение (анилин А):(анилин В) составляет

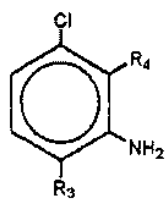
от 2:1 до 1:2.

5. Способ по п. 3, в котором каждый из  $R_1$ - $R_4$  представляет собой неразветвленную или разветвленную  $C_1$ - $C_4$ -алкилгруппу, более предпочтительно,  $C_1$ - $C_3$ -алкилгруппу.

6. Смесь в жидкой форме для использования в двухкомпонентной отверждающей полимерной системе, полученная способом по пп. 3-5, включающая метилен-бис анилин анилина А (А-А), где анилин соответствует общей формуле А



15 метилен-бис анилин анилина В (В-В), где анилин соответствует общей формуле В



и

30-63 мас.% отвердителя, представляющего гибридный метилен-бис-анилин формулы (1) по п. 1, где каждый из  $R_1$ - $R_4$  независимо выбран из неразветвленного или разветвленного  $C_1$ - $C_5$ -алкила.

7. Смесь по п. 6, которая содержит, по меньшей мере, 30 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 40 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.%, отвердителя формулы (1) по п. 1.

8. Смесь по п. 7, в котором каждый из  $R_1$ - $R_4$  представляет собой неразветвленную или разветвленную  $C_1$ - $C_4$ -алкилгруппу, более предпочтительно,  $C_1$ - $C_3$ -алкилгруппу.

9. Двухкомпонентная отверждаемая полимерная система, которая содержит жидкий компонент, содержащий отвердитель формулы (1) по п. 1 или смесь по любому из 6-8 в количестве по крайней мере 50 мас.%, и второй жидкий компонент, содержащий отверждаемую смолу.

10. Двухкомпонентная отверждаемая полимерная система по п. 9, в которой второй жидкий компонент содержит, по меньшей мере, 50 мас.% жидкой отверждаемой смолы.

11. Двухкомпонентная отверждаемая полимерная система по п. 9, в которой жидкой отверждаемой смолой является эпоксидная смола.

12. Двухкомпонентная отверждаемая полимерная система по п. 10, в которой жидкой отверждаемой смолой является эпоксидная смола.

13. Способ получения отвержденной смолы предназначенной для получения структурированных материалов, включающий смешение вместе первого и второго компонентов по п. 9 с образованием смеси с последующим отверждением смеси выдержкой при повышенной температуре.

14. Способ по п. 13, в котором смесь вливают в структурированную волокнистую структуру перед отверждением.

15. Способ по п. 14, в котором структурированной волокнистой структурой является структурированный слой волокон.

16. Отвержденная смола предназначенная для получения структурированных материалов, получаемая способом по любому из пп. 13-15.

17. Отвержденная смола по п. 16, которая имеет, по меньшей мере, одно, предпочтительно, по меньшей мере, два, более предпочтительно, все из следующих физических свойств:  $T_g$  в сухом состоянии выше  $170^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g$  во влажном состоянии выше  $150^{\circ}\text{C}$  и модуль упругости, по меньшей мере,  $3,0$  ГПа без присутствия каких-либо структурированных волокон.

10

15

20

25

30

35

40

45