

(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

25. April 2013 (25.04.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/057070 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08J 5/24 (2006.01) B32B 5/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/070391

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Oktober 2012 (15.10.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
11186132.4 21. Oktober 2011 (21.10.2011) EP

(71) Anmelder: BAYER INTELLECTUAL PROPERTY  
GMBH [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim  
(DE).

(72) Erfinder: LINDNER, Stefan; Hansaring 93, 50670 Köln  
(DE). FRANKEN, Klaus; Wagnerstraße 14, 51467  
Bergisch Gladbach (DE). PASSMANN, Dirk;  
Matzenbergstraße 148, 46145 Oberhausen (DE).  
NORDMANN, Peter; Bahnhofstraße 37, 41359  
Dormagen (DE).

(74) Anwalt: BAYER INTELELCTUAL PROPERTY  
GMBH; Alfred-Nobel-Straße 10, 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, 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,  
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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: FIBRE-REINFORCED POLYISOCYANURATE COMPONENT AND A METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : FASERVERSTÄRKTES POLYISOCYANURATBAUTEIL UND EIN VERFAHREN ZU DESSEN  
HERSTELLUNG

(57) Abstract: The present invention relates to fibre-composite components that are produced by impregnating fibres with a reaction  
resin mixture of polyisocyanates, polyols, trimerisation catalysts and optionally additives, and to a method for production thereof.

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



WO 2013/057070 A1

**Faserverstärktes Polyisocyanuratbauteil und ein Verfahren zu dessen Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft wärmostabile faserverstärkte Polyisocyanuratbauteile, die durch Tränken von Fasern mit einer Reaktionsharzmischung aus Polyisocyanaten, Polyolen, Trimerisierungskatalysator sowie gegebenenfalls Additiven erhältlich sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

DE 10 2009 058 101 A1 beschreibt die Verwendung von Schichtaufbauten in Windkraftanlagen, in denen Polyurethan als Kunststoff verwendet wird. Das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen beträgt vorzugsweise zwischen 0,9 und 1,5. Die Beispiele wurden mit einem Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen von ca. 1,02 durchgeführt. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass die Viskosität der Mischung höher ist und sich dadurch die mit Kunststoff versehene Faserschicht schwieriger herstellen lässt.

WO 2011/081622 A1 beschreibt Polyurethanzusammensetzungen für Kompositstrukturen. Die Kompositstrukturen können für Rotorblätter von Windkraftanlagen verwendet werden. Das OH/NCO Verhältnis ist mindestens 1, d.h. es gibt mindestens so viele OH-Gruppen wie NCO-Gruppen. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass die Viskosität relativ hoch ist und der Verarbeitungszeitraum sehr kurz ist, was die Befüllung von großen Bauteilen sehr erschwert.

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

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

Es können die bekannten Verfahren zur Herstellung von Faserverbundbauteilen genutzt werden, wie z.B. Handlaminieren, Spritzpressen, Harzinjektionsverfahren (=Resin Transfer Moulding) oder vakuumunterstützte Infusionsverfahren (beispielsweise VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding)) oder die Prepregtechnologie. Besonders bevorzugt sind vakuumunterstützte Infusionsverfahren, da damit große Bauteile hergestellt werden können.

Die bisherigen Verfahren haben allerdings den Nachteil, dass es sehr lange dauert, bis die Reaktivharzmischung ausgehärtet ist, was zu einer geringen Produktivität führt. Zur Erhöhung der

Produktivität ist es nötig, die Zykluszeit bei der Herstellung zu verringern. Dabei ist es wichtig, dass das Reaktionsharzgemisch sehr dünnflüssig ist und lange dünnflüssig bleibt, um die Fasern schnell und komplett zu tränken. Auf der anderen Seite sollte die Härtezeit möglichst kurz sein, um die Zykluszeit zu verringern. Dadurch lässt sich die Fertigungszeit von Faserverbundbauteilen signifikant verkürzen.

5 Aus wirtschaftlichen Gründen ist eine niedrige Aushärttemperatur wünschenswert, da sich dadurch Energiekosten sparen lassen. Gleichzeitig sollen die Faserverbundbauteile eine hohe Wärmestabilität aufweisen, da die Faserverbundbauteile beispielsweise durch Sonnenlicht stark erhitzt werden können und dabei ihre mechanische Stabilität nicht verlieren dürfen.

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

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch Faserverbundbauteile gelöst werden, die aus Faserschichten und einer Reaktionsharzmischung aus Polyisocyanaten, Polyolen, Trimerisierungskatalysatoren sowie gegebenenfalls üblichen Additiven erhältlich sind, wobei das  
15 Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen so gewählt ist, dass sich ein Polyisocyanuratkunststoff bildet.

Polyisocyanurate (PIR) bilden sich durch die Trimerisation von Isocyanatgruppen. Der Isocyanuratringsring ist sehr stabil. Die Bildung von PIR-Strukturen wird durch starke Basen, besonders durch Alkaliacetate und Alkaliformiate katalysiert. Die Reaktion ist für die Herstellung von  
20 PIR-Hartschaumstoffen bekannt. Dabei reagieren die Isocyanate am Anfang vorzugsweise mit Polyolen zu Polyurethanen und im weiteren Verlauf der Reaktion, wenn die meisten OH-Gruppen abreagiert haben, kommt es zur Polyisocyanuratbildung. Überraschenderweise konnte die Reaktion auch zur Herstellung von kompakten, optisch transparenten, faserverstärkten PIR-Platten mit einer guten Hitzestabilität verwendet werden.

25 Gegenstand der Erfindung sind Faserverbundbauteile enthaltend eine Faserschicht, die mit Polyisocyanurat getränkt ist, wobei das Polyisocyanurat aus einem Reaktionsgemisch erhältlich ist umfassend

A) ein oder mehrere Polyisocyanate

B) ein oder mehrere Polyole und

30 C) ein oder mehrere Trimerisierungskatalysatoren,

wobei das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen zwischen 1,6 und 6,0 liegt.

Bevorzugt liegt das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen zwischen 1,8 und 4,0 und besonders bevorzugt zwischen 2,1 und 3,5.

Trimerisierungskatalysatoren initiieren und beschleunigen die Trimerisierung von Isocyanatgruppen zu Isocyanuratgruppen.

5 Bevorzugt weist das Reaktionsgemisch keine Epoxidharze auf.

Das erfindungsgemäße Verbundbauteil weist bevorzugt auf einer der beiden Seiten der Polyisocyanurat enthaltenden Faserschicht eine sogenannte Distanzmaterialschi-  
10 chte und gegebenenfalls eine zusätzliche, zweite sich an die Distanzschicht anschließende, Polyisocyanurat enthaltende Faserschicht auf, die bevorzugt dasselbe Polyisocyanurat wie die erstgenannte Faserschicht aufweist.

Bevorzugte Faserverbundbauteile weisen auf der anderen der beiden Seiten der erstgenannten Polyisocyanurat enthaltenden Faserschicht eine oder mehrere Schutz- und/oder Dekorschichten auf. Bei den Schutzschichten handelt es sich bevorzugt um eine oder mehrere Gelcoatschichten, vorzugsweise aus Polyurethan(PUR)-, Epoxid-, ungesättigten Polyester- oder Vinylesterharzen.

15 Ein bevorzugtes Faserverbundbauteil weist auf der der Gelcoatschicht gegenüberliegenden Seite der Polyisocyanurat enthaltenden Faserschicht eine sogenannte Distanzschicht auf, worauf eine weitere Polyisocyanurat enthaltende Faserschicht folgt, die bevorzugt dasselbe Polyisocyanurat wie die erstgenannte Faserschicht aufweist. Beispielsweise besteht die Distanzschicht aus Balsaholz, PVC-Schaum, PET-Schaum oder PUR-Schaum. Die Distanzschicht kann vollflächig oder teil-  
20 flächig auf der Faserschicht ausgebildet sein. Außerdem kann sie über die Fläche eine unterschiedliche Dicke aufweisen.

Besonders bevorzugt ist ein Faserverbundbauteil, welches in der Faserschicht ein Polyisocyanurat aufweist, das aus 60-90 Gew.-%, bevorzugt 65-85 Gew.-% Polyisocyanaten (A), 10-40 Gew.-%, bevorzugt 15-35 Gew.-% Polyolen (B), 0,01-2 Gew.-%, bevorzugt 0,1-1 Gew.-%  
25 Trimerisierungskatalysatoren (C), wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

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

Das Faserverbundbauteil, vorzugsweise das Glasfaserverbundbauteil, ist optisch transparent, damit das Bauteil auf Fehler (z.B. Luft einschüsse) optisch untersucht werden kann. Bevorzugt weist das

Glasfaserverbundteil eine optische Transparenz gemäß ISO 13468-2 größer 20 %, besonders bevorzugt größer 60 %, ganz besonders bevorzugt größer 80 % auf.

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

5 a) eine Mischung enthaltend

A) ein oder mehrere Polyisocyanate

B) ein oder mehrere Polyole und

C) ein oder mehrere Trimerisierungskatalysatoren

10 wobei das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen zwischen 1,6 und 6,0 liegt,

b) ein Fasermaterial in einer Werkzeughälfte vorgelegt wird,

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

15 d) das getränkte Fasermaterial bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, bevorzugt von 70 bis 100°C, aushärtet.

Bevorzugt liegt das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen zwischen 1,8 und 4,0 und besonders bevorzugt zwischen 2,1 und 3,5.

Bevorzugt weist die unter a) hergestellte Mischung keine Epoxidharze auf.

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

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

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

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

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

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Reaktionsharzmischungen ist das verbesserte Verarbeitungsverhalten. Die Reaktionsharzmischungen können bei niedrigen Temperaturen hergestellt und verarbeitet werden. Dies führt zu einer langsamen Aushärtung der Komponenten. Die Komponenten der Reaktionsharzmischungen können bei 20 bis 50 °C, bevorzugt bei 30 bis 40 °C, gemischt und auf das Fasermaterial aufgetragen werden.

Um eine gute Tränkung der Fasern zu gewährleisten, sollte die Reaktionsharzmischung beim Einfüllen vorzugsweise dünnflüssig sein und möglichst lange dünnflüssig bleiben. Dies ist besonders bei großen Bauteilen nötig, da hier die Füllzeit sehr lang ist (beispielsweise bis zu einer Stunde). Vorzugsweise liegt die Viskosität der erfindungsgemäßen Reaktionsharzmischung bei 25°C direkt nach dem Vermischen zwischen 10 und 300 mPas, bevorzugt zwischen 20 und 80 mPas, besonders bevorzugt zwischen 30 und 50 mPas. Bevorzugt ist die Viskosität der erfindungsgemäßen Reaktionsharzmischung bei einer konstanten Temperatur von 25°C 30 Minuten nach dem Vermischen der Komponenten kleiner als 1000 mPas, besonders bevorzugt kleiner 500 mPas. Die Viskosität wurde 30 Minuten nach dem Vermischen der Komponenten bei einer konstanten Temperatur von 25 °C mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 60 1/s bestimmt .

Die erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionsmischung kann auf Gießmaschinen mit Statikmischern oder mit dynamischen Mischern verarbeitet werden, da nur eine kurze Mischzeit benötigt wird. Dies ist bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Faserverbundbauteile von großem Vorteil, da die Reaktivharzmischung für eine gute Tränkung möglichst dünnflüssig sein muss.

Als Polyisocyanatkomponente A) 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-Hexamethylenendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts, 1,4-Cyclohexylenendiisocyanat, 1,4-Phenylenendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylenendiisocyanat, 2,2'-und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder höhere Homologe (pMDI), 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis-(isocyanatomethyl)benzol (XDI). Neben den vorstehend genannten Polyisocyanaten können anteilig auch modifizierte Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Allophanat- oder Biuretstruktur eingesetzt werden. Als 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 von zwischen 60 und 100 Gew.-%, bevorzugt zwischen 70 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80 und 90 Gew.-%. Der NCO-Gehalt des verwendeten Polyisocyanates sollte vorzugsweise über 25 Gew.-%, bevorzugt über 30 Gew.-%, besonders bevorzugt über 32 Gew.-% liegen. Der NCO-Gehalt kann nach DIN 53185 bestimmt werden. Die Viskosität des Isocyanates sollte vorzugsweise  $\leq 150$  mPas (bei 25°C), bevorzugt  $\leq 50$  mPas (bei 25°C) und besonders bevorzugt von  $\leq 30$  mPas (bei 25°C) sein.

Die OH-Zahl der Komponente B) gibt im Falle eines einzelnen zugesetzten Polyols dessen OH-Zahl an. Im Falle von Mischungen wird die zahlenmittlere OH-Zahl angegeben. Dieser Wert kann anhand von DIN 53240-2 bestimmt werden. Die Polyolformulierung enthält vorzugsweise als Polyole solche, die eine zahlenmittlere OH-Zahl von 100 bis 1000 mg KOH/g, bevorzugt von 300 bis 600 mg KOH/g und besonders bevorzugt von 350 bis 500 mg KOH/g aufweisen. Die Viskosität der Polyole ist vorzugsweise  $\leq 800$  mPas (bei 25°C). Vorzugsweise haben die Polyole mindestens 60 % sekundäre OH-Gruppen, bevorzugt mindestens 80 % sekundäre OH-Gruppen und besonders bevorzugt mindestens 90 % sekundäre OH-Gruppen. Polyetherpolyole auf Basis Propylenoxid sind besonders bevorzugt. Bevorzugt haben die eingesetzten Polyole eine mittlere Funktionalität von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 2,5 bis 3,5.

Erfindungsgemäß können Polyetherpolyole, Polyesterpolyole oder Polycarbonatpolyole eingesetzt werden, bevorzugt sind Polyetherpolyole. Erfindungsgemäß verwendbare Polyetherpolyole sind beispielsweise Polytetramethylenglykolpholyether, wie sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind. Ebenfalls geeignete Polyetherpolyole sind Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxide an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle. Geeignete Startermoleküle sind zum Beispiel Wasser, Ethylen-

glykol, Diethylenglykol, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Propylen-  
glykol, Pentaerythrit, Sorbit, Saccharose, Ethylendiamin, Toluoldiamin, Triethanolamin, 1,4-Butan-  
diol, 1,6-Hexandiol sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger  
Polyole mit Dicarbonsäuren oder Hydroxylgruppen aufweisende Öle. Bevorzugt ist Glycerin als  
5 Starter. Die Viskosität der Polyole ist vorzugsweise  $\leq 800$  mPas (bei 25°C). Vorzugsweise haben  
die Polyole mindestens 60 % sekundäre OH-Gruppen, bevorzugt mindestens 80 % sekundäre OH-  
Gruppen und besonders bevorzugt 90 % sekundäre OH-Gruppen. Polyetherpolyole auf Basis  
Propylenoxid sind besonders bevorzugt.

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

10 Als Trimerisierungskatalysatoren C) können die bekannten nukleophilen  
Trimerisierungskatalysatoren, meist Basen (tertiäre Amine, Salze schwacher Säuren wie  
Kaliumacetat) und organische Metallverbindungen als Trimerisierungskatalysatoren eingesetzt  
werden. Vorzugsweise werden latent-reaktive Trimerisierungskatalysatoren eingesetzt. Besonders  
bevorzugt werden latent-reaktive Trimerisierungskatalysatoren eingesetzt, die erst bei 50 bis 100°C  
15 beginnen, die Trimerisierung von Isocyanatgruppen zu Isocyanuratgruppen zu initiieren und zu  
beschleunigen.

Bevorzugte latent-reaktive Trimerisierungskatalysatoren sind Salze von tertiären Aminen. Diese  
latent-reaktiven Trimerisierungskatalysatoren lassen sich beispielsweise durch chemische  
Blockierung eines katalytisch aktiven Amins erhalten. Die chemische Blockierung kann durch die  
20 Protonierung eines tertiären Amins mit einer Säure wie zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure,  
Ethylhexansäure oder Ölsäure oder eines Phenols erfolgen. Trialkylamine und heterozyklische  
Amine können als Amin verwendet werden, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin,  
Tripropylamin, Tributylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylbenzylamin,  
Dibutylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin, Triethanolamin, Diethylethanolamin,  
25 Ethyldiethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Triisopropanolamin, Triethylenediamin,  
Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-  
Tetramethylhexandiamin-1,6, N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin, Bis(2-  
dimethylaminoethoxy)-methan, N,N,N'-Trimethyl-N'-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N-  
Dimethyl-N',N'-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, Tetramethylguanidin, N-Methylpiperidin, N-  
30 Ethylpiperidin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, 1,4-Dimethylpiperidin, 1,2,4-  
Trimethylpiperidin, N-(2-Dimethylaminoethyl)-morpholin, 1-Methyl-4-(2-dimethylamino)-  
piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, und 1,5-  
diazabicyclo[4.3.0]-5-nonan. Besonders bevorzugt ist 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Besonders bevorzugte Trimerisierungskatalysatoren sind Amine ausgewählt aus der Gruppe  
35 bestehend aus Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin,

Dimethylcyclohexylamin, Dimethylbenzylamin, Dibutylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin, Triethanolamin, Diethylethanolamin, Ethyldiethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Triisopropanolamin, Triethylenediamin, Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin, Bis(2-dimethylaminoethoxy)-methan, N,N,N'-Trimethyl-N'-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N-Dimethyl-N',N'-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, Tetramethylguanidin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, 1,4-Dimethylpiperidin, 1,2,4-Trimethylpiperidin, N-(2-Dimethylaminoethyl)-morpholin, 1-Methyl-4-(2-dimethylamino)-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, und 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonan, die jeweils als Phenolatsalz, Ethylhexoatsalz, Oleatsalz, Acetatsalz oder Formiatsalz vorliegen.

Beispiele für kommerziell verfügbare latent-reaktive Trimerisierungskatalysatoren sind das Polycat® SA1/10 (Phenol-blockiertes 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (=DBU)), Polycat® SA 102/10, DABCO® 8154 (Ameisensäure-blockiertes Triethylendiamin) oder DABCO® WT.

Besonders bevorzugt als Trimerisierungskatalysator ist 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, das als Phenolatsalz, Ethylhexoatsalz, Oleatsalz, Acetatsalz oder Formiatsalz vorliegt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese latent-reaktiven Polyurethan(PUR)-Katalysatoren auch die Bildung von Polyisocyanuraten (PIR) bei erhöhter Temperatur katalysieren. Dies ermöglicht die Herstellung von großen Faserverbundbauteilen, da bei der Fülltemperatur die Polyisocyanuratbildung noch nicht auftritt und die mit Fasern gefüllten Formen durch die niedrige Viskosität schnell getränkt werden können und erst bei der späteren Temperung die Aushärtung erfolgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Faserverbundbauteile enthaltend eine Faserschicht, die mit Polyisocyanurat getränkt ist, wobei das Polyisocyanurat aus einem Reaktionsgemisch erhältlich ist umfassend

A) ein oder mehrere Polyisocyanate

B) ein oder mehrere Polyole und

C) ein oder mehrere Trimerisierungskatalysatoren,

wobei das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen zwischen 1,6 und 6,0 liegt.

Gegebenenfalls können Additive D) zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Entlüfter, Entschäumer, Füllstoffe, Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe. Weitere bekannte Additive und Zusatzmittel können bei Bedarf verwendet werden.

5 Zur Verbesserung der Brandbeständigkeit können den schäumbaren Zubereitungen zudem Flammschutzmittel zugesetzt werden, z.B. phosphorhaltige Verbindungen, vor allem Phosphate und Phosphonate, sowie auch halogenierte Polyester und Polyole oder Chlorparaffine. Ferner können auch nicht-flüchtige Flammschutzmittel wie Melamin oder expandierbarer Graphit (Blähgraphit) zugesetzt werden, welches sich unter Flammeinwirkung stark ausdehnt und dabei die Oberfläche vor weiterer Hitzeeinwirkung versiegelt.

10 Als Fasermaterial können beschlichtete oder unbeschlichtete Fasern, beispielsweise Glasfasern, Kohlefasern, Stahl- bzw. Eisenfasern, Naturfasern, Aramidfasern, Polyethylenfasern oder Basaltfasern eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Die Fasern können als Kurzfasern mit einer Länge von 0,4 bis 50 mm verwendet werden. Bevorzugt sind  
15 endlosfaserverstärkte Verbundbauteile durch den Einsatz von kontinuierlichen Fasern. Die Fasern in der Faserschicht können unidirektional, regellos verteilt oder verwoben angeordnet sein. In Bauteilen mit einer Faserschicht aus mehreren Lagen besteht die Möglichkeit der Faserorientierung von Lage zu Lage. Hierbei kann man unidirektionale Faserschichten, Kreuzverbundschichten oder multidirektionale Faserschichten herstellen, wobei unidirektionale oder verwebte Lagen übereinander geschichtet werden. Besonders bevorzugt werden Faser-Halbzeuge als Fasermaterial, wie  
20 beispielsweise Gewebe, Gelege, Geflechte, Matten, Vliese, Gestricke und Gewirke oder 3D-Faser-Halbzeuge, eingesetzt.

Das erhaltene Polyisocyanurat hat vorzugsweise einen PIR-Umsatz von über 20 %, bevorzugt über 40 % und besonders bevorzugt über 60 %. Der PIR-Umsatz ist der Anteil an Isocyanatgruppen, der zu PIR reagiert hat. Er kann durch Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen werden.

25 Das erhaltene Polyisocyanurat 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 Bauteilen wie beispielsweise einem Rotorblatt standzuhalten.

Das erhaltene Polyisocyanurat hat vorzugsweise eine E-Modul im Zugversuch nach DIN EN ISO 527 von über 2700 MPa, bevorzugt über 2900 MPa, um den hohen mechanischen  
30 Beanspruchungen in Bauteilen wie beispielsweise einem Rotorblatt standzuhalten.

Das erhaltene Polyisocyanurat hat vorzugsweise eine Wärmeformbeständigkeit (HDT) nach DIN EN ISO 75 – 1/75 2004, Methode A mit einer Biegespannung von 1,8 N/mm<sup>2</sup> von über 70 °C,

bevorzugt über 75°C und besonders bevorzugt über 80 °C um den hohen Temperaturbelastungen in Bauteilen standzuhalten.

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

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

### **Beispiele**

Um die Matriceigenschaften zu bestimmen, wurden Formkörper (Platten) aus verschiedenen Polyisocyanurat- und Polyurethansystemen hergestellt und verglichen. Die Polyolmischungen, die den Trimerisierungskatalysator enthalten, wurden bei einem Druck von 1 mbar für 60 Minuten entgast und danach mit dem Isocyanat versetzt. Diese Abmischung wurde für ca. 5 Minuten bei einem Druck von 1 mbar entgast und danach in Plattenformen gegossen. Die Platten wurden bei Raumtemperatur gegossen und über Nacht in einem auf 80 °C geheizten Trockenschrank getempert. Die Dicke der Platten war 4 mm. Man erhielt optisch transparente Platten. 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 Wärmeformbeständigkeit (Heat Deflection Temperature – HDT) wurde nach DIN EN ISO 75 1/75 2004 – Methode A mit einer Biegespannung von 1,8 N/mm<sup>2</sup> und einer Aufheizrate von 120 K/h bestimmt.

Mit der Zusammensetzung aus Beispiel 1 bis 4 wurden optisch transparente, glasfaserverstärkte Polyisocyanuratwerkstoffe durch das Vakuuminfusionsverfahren mit einem Glasfasergehalt von über 60 Gew.-% hergestellt werden. Dazu wurden vier Lagen eines UD-Glasgeleges mit einem Glasflächengewicht von 1040 g/m<sup>2</sup> je Lage auf ein Werkzeug gegeben, mit einer Vakuumfolie abgedichtet und evakuiert. Dann wurde die Zusammensetzung aus Beispiel 1 bis 4, die vorab für ca. 5 Minuten entgast wurde, eingesogen. Nachdem die Form gefüllt war, wurde das Bauteil bei 80 °C über Nacht getempert.

Die Viskosität wurde 30 Minuten nach dem Vermischen der Komponenten bei einer konstanten Temperatur von 25 °C mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 60 1/s bestimmt.

Ausgangsverbindungen:

Polyol1: Glycerin gestartetes Polypropylenoxidpolyol mit einer Funktionalität von 3 und einer OH-Zahl von 400 mg KOH/g und einer Viskosität von 375 mPas (bei 25°C).

Polyol2: 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 Polycat® SA 1/10: Produkt der Firma Air Products. Phenolsalz von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en in Dipropylenglykol. Die OH-Zahl betrug 83 mg KOH/g.

Isocyanat1: Gemisch von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) mit Isomeren und höherfunktionellen Homologen mit einem NCO-Gehalt von 32,5 Gew.-%; Viskosität bei 25°C: 20 mPas. Die Mischung enthält ca. 51 Gew.-% Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 30 Gew.-%  
10 Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, 6 Gew.-% Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat und 13 Gew.-% höherfunktionelle Homologe von MDI.

- Isocyanat2: 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  
15 mPas. Die Mischung enthält ca. 60 Gew.-% Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 22 Gew.-% Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, 3 Gew.-% Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat und 15 Gew.-% höherfunktionelle Homologe von MDI.

Alle Mengenangaben in der folgenden Tabelle sind in Gewichtsteilen.

Tabelle:

|                                                              | Beispiel<br>1 | Beispiel<br>2 | Beispiel3 | Beispiel<br>4 | Vergleichs-<br>beispiel5 | Vergleichs-<br>beispiel6 |
|--------------------------------------------------------------|---------------|---------------|-----------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| Polyol1                                                      | 100           | 118           | 130       | 98            | 200                      | -                        |
| Polyol2                                                      | -             | -             | -         | -             | -                        | 200                      |
| Polycat SA1/10                                               | 2             | 2             | 2         | 2             | -                        | -                        |
| Isocyanat1                                                   | 300           | 280           | 268       | -             | -                        | -                        |
| Isocyanat2                                                   | -             | -             | -         | 300           | 202                      | 227                      |
| Molares Verhältnis<br>NCO/OH                                 | 3,2           | 2,6           | 2,2       | 3,3           | 1,1                      | 1,1                      |
|                                                              |               |               |           |               |                          |                          |
| Viskosität direkt nach<br>dem Vermischen bei<br>25°C [mPas]  | 34            | 45            | 49        | 49            | 112                      | 122                      |
| Viskosität 30 min.<br>nach dem Vermischen<br>bei 25°C [mPas] | 173           | 352           | 461       | 625           | 504                      | 716                      |
| Zugversuch:<br>E-Modul [MPa]                                 | 2966          | 2773          | 2819      | 2981          | 2936                     | 3038                     |
| Zugversuch:<br>Festigkeit [MPa]                              | 80,9          | 83,7          | 83,5      | 79,7          | 72,9                     | 80,3                     |
| HDT [°C]                                                     | 78            | 89            | 81        | 77            | 66                       | 73                       |

Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 ergeben kompakte und optisch transparente Formteile, die sehr gute mechanische Eigenschaften wie einem E-Modul von über 2700 MPa, einer Festigkeit von über 75 MPa und einem HDT-Wert von über 75 °C vereinen. Für die Herstellung von faserverstärkten Bauteilen ist vor allem eine sehr niedrige Viskosität nötig, da dadurch die Formen deutlich schneller und gleichmäßiger gefüllt werden können. Dies ermöglicht kürzere Zykluszeiten, die die Formen nur kürzer belegt werden müssen. Der verwendete latent-reaktive Trimerisierungskatalysator führt zu einer sehr schnellen Aushärtung bei 80 °C.

Die Vergleichsbeispiele 5 und 6 wurden mit einem molaren Verhältnis NCO/OH von 1,1 hergestellt. Da die Reaktion mit Trimerisierungskatalysator schon zu schnell war, wurde hier ohne Trimerisierungskatalysator gearbeitet werden. Mit Trimerisierungskatalysator liegt die Viskosität 30 Minuten nach dem Vermischen bei 25 °C bei 3320 mPas (0,5 Gew.-Teile Polycat SA1/10 auf 100 Teile Polyol + Isocyanat) für Vergleichsbeispiel 5 und bei 5980 mPas (0,5 Gew.-Teile auf 100

Teile Polyol und Isocyanat) für Vergleichsbeispiel 6. Die latent-reaktiven Trimerisierungskatalysatoren wirken zwar vor allem bei erhöhten Temperaturen und führen so zu einer schnellen Aushärtung der Probe bei dem späteren Tempervorgang, aber sie katalysieren auch bereits bei 25 °C die Polyurethanreaktion in geringem Maße. Dieser Effekt ist aber bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 4 deutlich geringer, da die spätere Vernetzung durch die Polyisocyanuratreaktion erfolgt. Obwohl bei Vergleichsbeispiel 5 und 6 ohne Trimerisierungskatalysator gearbeitet wurde, ist der Viskositätsanstieg nach 30 Minuten relativ hoch und vor allem die Anfangsviskosität ist deutlich höher als in den Beispielen 1 bis 4. Da der Füllvorgang länger dauert, steigt die Zykluszeit deutlich an und die einzelne Form wird länger benutzt, was zu deutlich höheren Kosten führt. Außerdem ist die Benetzung der Fasern bei einer höheren Viskosität schwieriger.

In Vergleichsbeispiel 6 wurde die OH-Zahl des Polyols erhöht um die mechanischen Kennwerte des PUR-Systems weiter zu erhöhen. Dies erfolgt aber auf Kosten einer erhöhten Viskosität und einem erhöhten Viskositätsanstieg.

Die sehr guten mechanischen Kennwerte und ein HDT von über 75 °C in Kombination mit einer sehr niedrigen Anfangsviskosität von kleiner 50 mPas, was zu einer hohen Produktivität bei der Herstellung von großen faserverstärkten Bauteilen führt, wurde nur mit den erfindungsgemäßen Beispielen erreicht.

Für die Bestimmung der Flammwidrigkeit wurde die vertikale Flammenausbreitung bei Kantenbeflammung mit einem Kleinbrennertest in Anlehnung an DIN 53438-2 bestimmt. Bei Beispiel 1 trat Selbstverlöschung bereits 5 Sekunden nach Flammentzug auf und die Flammhöhe war max. 70 mm. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei Vergleichsbeispiel 6 keine Selbstverlöschung und die Flammhöhe war größer als 150 mm, damit ist der Test nicht bestanden.

Die Flammwidrigkeit wurde durch die Bildung von Polyisocyanuraten deutlich verbessert. Die Flammwidrigkeit ist bei vielen Faserverbundbauteilen eine entscheidende Eigenschaft, da sie die Sicherheit der Endanwendung (z.B. eines Rotorblattes, eines Karosserieteiles) erhöht.

**Patentansprüche**

1. Faserverbundbauteile enthaltend eine Polyisocyanurat aufweisende Faserschicht, wobei das Polyisocyanurat aus einem Reaktionsgemisch erhältlich ist umfassend
  - A) ein oder mehrere Polyisocyanate
  - 5 B) ein oder mehrere Polyole und
  - C) ein oder mehrere Trimerisierungskatalysatoren,wobei das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen zwischen 1,6 und 6,0 liegt.
- 10 2. Faserverbundbauteil gemäß Anspruch 1, wobei als Katalysator C) ein latent-reaktiver Trimerisierungskatalysator eingesetzt wird.
3. Faserverbundteil gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Trimerisierungskatalysator ein Salz eines tertiären Amins ist.
- 15 4. Faserverbundteil gemäß Anspruch 3, wobei das tertiäre Amin ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylbenzylamin, Dibutylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin, Triethanolamin, Diethylethanolamin, Ethyldiethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Triisopropanolamin, Triethylenediamin, Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, N,N,N',N',N"-Pentamethyldiethylentriamin, Bis(2-dimethylaminoethoxy)-methan, N,N,N'-Trimethyl-N'-(2-  
20 hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N-Dimethyl-N',N'-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin, Tetramethylguanidin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, 1,4-Dimethylpiperidin, 1,2,4-Trimethylpiperidin, N-(2-Dimethylaminoethyl)-morpholin, 1-Methyl-4-(2-dimethylamino)-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, und 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonan.
- 25 5. Faserverbundteil gemäß Anspruch 3, wobei das Salz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Phenolaten, Ethylhexoaten, Oleaten, Acetaten und Formiaten.
6. Faserverbundbauteil gemäß Anspruch 1, wobei auf einer Seite der Polyisocyanurat enthaltenden Faserschicht eine oder mehrere Gelcoatschichten vorhanden sind.

7. Faserverbundbauteil gemäß Anspruch 6, wobei auf der der Gelcoatschicht gegenüberliegenden Seite der Polyisocyanurat enthaltenden Faserschicht eine Distanzschicht vorhanden ist, worauf eine weitere Polyisocyanurat enthaltende Faserschicht folgt.
8. Faserverbundbauteil gemäß Anspruch 1, wobei auf einer Seite der Polyisocyanurat enthaltenden Faserschicht eine Distanzschicht vorhanden ist, worauf eine weitere Polyisocyanurat enthaltende Faserschicht folgt.
9. Verfahren zur Herstellung der Faserverbundbauteile gemäß Anspruch 1, wobei
  - a) eine Mischung enthaltend
    - A) ein oder mehrere Polyisocyanate
    - B) ein oder mehrere Polyole und
    - C) ein oder mehrere Trimerisierungskatalysatoren,wobei das Verhältnis von Anzahl an Isocyanatgruppen zu Anzahl an OH-Gruppen zwischen 1,6 und 6,0 liegt, hergestellt wird,
  - b) ein Fasermaterial in einer Werkzeughälfte vorgelegt wird,
  - c) die unter a) hergestellte Mischung in das Fasermaterial aus b) zur Herstellung eines getränkten Fasermaterials eingebracht wird,
  - d) das getränkte Fasermaterial bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, bevorzugt von 70 bis 100°C, aushärtet.
10. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei vor dem Schritt b)
  - b') eine oder mehrere Gelcoatschichten in die Werkzeughälfte eingebracht werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei nach dem Schritt b) oder b') und vor dem Schritt c) in die Werkzeughälfte eine Distanzmaterialschiicht und danach eine Fasermaterialschiicht eingebracht werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei Schritt c) im Vakuuminfusionsverfahren durchgeführt wird.
13. Verwendung der Faserverbundbauteile gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Rotorblättern von Windkraftanlagen, zur Herstellung von Karosseriebauteilen von

Automobilen oder im Flugzeugbau, in Bauteilen des Gebäude- bzw. Straßenbaus (z.B. Kanaldeckel) und sonstigen hochbelasteten Strukturen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/070391

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                               |                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C08J5/24 B32B5/02<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                               |                       |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                               |                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08J 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)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                               |                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                               |                       |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                            | Relevant to claim No. |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | WO 01/66669 A2 (WEYERHAEUSER CO [US])<br>13 September 2001 (2001-09-13)<br>claims                                             | 1,2,6-13              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | -----<br>US 4 003 859 A (REYMORE JR HAROLD E ET AL)<br>18 January 1977 (1977-01-18)<br>abstract<br>-----                      | 1-13                  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.         </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                               |                       |
| * Special categories of cited documents :                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                               |                       |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                               |                       |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">7 December 2012</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">03/01/2013</div> |                       |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Andriollo, Giovanni</div>                        |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/070391

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date     |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|
| WO 0166669                                | A2                  | 13-09-2001                 | AU 5170701 A 17-09-2001 |
|                                           |                     | US 6245842 B1 12-06-2001   |                         |
|                                           |                     | WO 0166669 A2 13-09-2001   |                         |
| -----                                     |                     |                            |                         |
| US 4003859                                | A                   | 18-01-1977                 | NONE                    |
| -----                                     |                     |                            |                         |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C08J5/24 B32B5/02  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08J 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, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile              | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | WO 01/66669 A2 (WEYERHAEUSER CO [US])<br>13. September 2001 (2001-09-13)<br>Ansprüche                           | 1,2,6-13           |
| A          | -----<br>US 4 003 859 A (REYMORE JR HAROLD E ET AL)<br>18. Januar 1977 (1977-01-18)<br>Zusammenfassung<br>----- | 1-13               |



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

7. Dezember 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/01/2013

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

Andriollo, Giovanni

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/070391

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0166669                                         | A2                            | 13-09-2001                        | AU 5170701 A 17-09-2001       |
|                                                    |                               | US 6245842 B1 12-06-2001          |                               |
|                                                    |                               | WO 0166669 A2 13-09-2001          |                               |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| US 4003859                                         | A                             | 18-01-1977                        | KEINE                         |
| -----                                              |                               |                                   |                               |