

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091902** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.12.10

(22) Дата подачи заявки
2019.02.11

(51) Int. Cl. *C08G 18/08* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)

**(54) ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА, ОБЛАДАЮЩИЙ
ПОВЫШЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ТЕПЛОВЫМ ДЕФОРМАЦИЯМ И
УДЛИНЕНИЮ ПРИ РАЗРЫВЕ**

(31) 18158170.3

(32) 2018.02.22

(33) EP

(86) PCT/EP2019/053234

(87) WO 2019/162115 2019.08.29

(71) Заявитель:
БАСФ SE (DE)

(72) Изобретатель:

Эмге Андреас, Майер Андрэ, Элинг
Беренд, Ауффарт Штефан (DE)

(74) Представитель:

Юрчак Л.С. (KZ)

(57) Настоящее изобретение относится к технологическим процессам производства полиуретанового материала, где (a) ди- и/или полиизоцианаты, (b) соединения, которые имеют химически активные по отношению к изоцианатной группе атомы водорода и которые не содержат соединения с углерод-углеродными двойными связями, (c) соединения, включающие минимум одну углерод-углеродную двойную связь, (d) необязательно катализатор, который ускоряет уретановую реакцию, и (e) при необходимости другие вспомогательные вещества и добавки смешиваются для получения реакционной смеси и данная смесь отверждается при температуре выше 120°C, где соединения b), имеющие химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода, имеют, из расчета на молекулу, в среднем, минимум 1,5 химически активных водородных групп по отношению к изоцианату и соединения (c), имеющие углерод-углеродную двойную связь, включают соединения (c1) такого типа, которые имеют по меньшей мере одну углерод-углеродную двойную связь и по меньшей мере одну группу, выбранную из группы, реакционноспособных по отношению к изоцианату или из изоцианатных групп и/или (c2), которые имеют минимум две углерод-углеродные двойные связи, и где данная реакционная смесь стабилизировалась до такой степени, что, когда компоненты (a)-(c), и, если присутствуют, (d) и (e) смешивают при комнатной температуре и смесь отливают в металлическую форму, размером 20 см×30 см×0,4 см с контролируемой температурой 80°C и затем извлекают из формы через 60 мин и охлаждают до комнатной температуры, температура тепловой деформации (трехточечный изгиб при напряжении в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75) полученного полиуретанового материала минимум на 15°C ниже, чем температура тепловой деформации аналогично полученного полиуретанового материала, который выдерживался при температуре 150°C дополнительно 120 мин в печи после прохождения технологического процесса производства, и затем охлаждался до комнатной температуры. Настоящее изобретение также относится к полиуретановому материалу, получаемому этим технологическим процессом, а также к использованию полиуретанового материала, в частности полиуретанового волокнистого композиционного материала, в качестве составных компонентов.

A1

202091902

202091902

A1

Полимерный материал на основе полиуретана, обладающий повышенной устойчивостью к тепловым деформациям и удлинению при разрыве

5

Описание

Настоящее изобретение относится к технологическим процессам производства полиуретанового материала, при которых (а) ди - и/или полиизоцианаты, (b) соединения, которые имеют химически активные по отношению к изоцианатной группе атомы водорода и которые не содержат соединения с углерод-углеродными двойными связями, (с) соединения, включающие, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь, (d) необязательно катализатор, который ускоряет уретановую реакцию, и (е) при необходимости другие вспомогательные вещества и добавки смешиваются для получения реакционной смеси и данная смесь отверждается при температуре выше 120°C, где соединения b), имеющие химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода имеют, из расчета на молекулу, в среднем минимум 1,5 химически активных водородных групп по отношению к изоцианату и соединения (с), имеющие углерод-углеродную двойную связь, включают соединения (с1) такого типа, которые имеют, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь, и минимум одну группу, выбранную из группы, реакционноспособных по отношению к изоцианату или из изоцианатных групп и/или (с2), которые имеют, по меньшей мере, две углерод-углеродные двойные связи, и где данная реакционная смесь стабилизировалась до такой степени, что, когда компоненты (а) - (с), и, если присутствуют, (d) и (е) смешивают при комнатной температуре и смесь отливают в металлическую форму, размером 20 см x 30 см x 0,4 см с контролируемой температурой 80°C и затем извлекают из формы через 60 минут и охлаждают до комнатной температуры, температура тепловой деформации (трехточечный изгиб при напряжении в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75) полученного полиуретанового материала, по меньшей мере, на 15°C ниже, чем температура тепловой деформации аналогично полученного полиуретанового материала, который выдерживался при температуре 150°C дополнительно 120 минут в печи после прохождения технологического процесса производства, и затем охлаждался до комнатной температуры. Настоящее изобретение также относится к полиуретановому материалу, получаемому данным технологическим процессом, а также к использованию полиуретанового материала, в частности, полиуретанового волокнистого композиционного материала, в качестве составных компонентов.

Полиуретановые материалы универсальны, но зачастую имеется необходимость в улучшении их жаростойких эксплуатационных свойств. Известны полиуретановые волокнистые композиционные материалы, которые обычно получают

40

пултрузией, технологическими процессами намотки волокон или пропитки, например, вакуумной инфузией или литьевым прессованием полимера. Полученные волокнистые композиционные материалы имеют относительно малый вес, высокую твердость и жесткость, высокую коррозионную стойкость и хорошую стабильность процесса переработки. Полиуретановые волокнистые композиционные материалы используются, например, как внешние компоненты кузова в конструкции автомобиля, корпусов кораблей, мачт как, например, электромачты, телеграфные мачты, или, как лопасти для ветровых установок.

В настоящее время наблюдается тенденция замены металлов пластмассами, например, в качестве несущих нагрузку элементов в строительной отрасли или элементов кузова в автомобилестроении. Материалы на основе полиуретана часто привлекательны для таких целей. Эти материалы на основе полиуретана имеют тот недостаток, что их жаростойкость, в отличие от жаростойкости металлов, часто недостаточна. Когда речь идет о замене несущих металлических конструкций в областях, где могут возникнуть высокие тепловые напряжения, необходимо, чтобы полиуретановые материалы также обладали способностью выдерживать высокие механические нагрузки, и чтобы также они могли выдерживать высокие температуры. С учетом этого предпринимаются попытки повысить температуру стеклования полиуретанового материала или полиуретанового волокнистого композиционного материала. В то же время данные материалы должны обладать высокой ударопрочностью при комнатной температуре, например, соответствовали бы требованиям испытаний на ударную прочность при столкновении. Замена металлов в конструкции транспортных средств, например, в качестве внешних элементов кузова, также требует, чтобы эти материалы выдерживали высокие температуры, в частности при нанесении покрытия катодным электроосаждением, которое является традиционным в автомобильной промышленности. Кроме того, полиуретановые материалы могут также использоваться в качестве клеев, и для многих применений, включая, например, применение клея в строительстве кузовов для транспортных средств, они должны обладать высокой жаростойкостью.

Препреги - это полуфабрикаты текстильных волокнисто-матричных изделий, предварительно пропитанные реактивными смолами и отверждаемые под воздействием тепла и давления для получения компонентов. Матрица здесь находится в частично сшитом состоянии, известном как В-состояние, и имеет консистенцию от пастообразной до твердой, и может отверждаться.

Известны препреги на основе полиуретанов. Они основаны на блокированных полиизоцианатах и описаны в качестве примера в WO11147688, WO10108701 и WO10108723. Однако этот процесс приводит к относительно высокой вязкости и, следовательно, к недостаткам при пропитке. Использование блокированных катализаторов, кроме того требует очень высокого изоцианатного индекса, как описано в WO 2013139704. Данный высокий избыток изоцианата приводит к повышенной чувствительности к влажности. С учетом всего этого препреги желательно хранить в вакуумном мешке, не содержащем воздух.

По этой причине задачей было создание полиуретанового материала с повышенной устойчивостью к изменению температуры. Другой задачей настоящего изобретения являлось обеспечение простого способа улучшения механических свойств полиуретана при высоких температурах и, таким образом, обеспечение возможности использовать полиуретаны, в качестве, например, замены металлических конструкций, например в процессе нанесения покрытия катодным электроосаждением, или они могут использоваться в качестве несущих конструкций. Наконец, задачей настоящего изобретения было создание полиуретановых материалов, обладающих высокой механической устойчивостью при высоких температурах и в то же время высокой ударопрочностью при комнатной температуре. Другой задачей, в частности, для использования этих полиуретановых материалов в контексте волоконно-композиционных материалов, было обеспечение минимальной вязкости реакционной смеси при комнатной температуре, что позволяет быстро пропитывать волокна.

Удивительно, но эта задача достигается с помощью процесса, в котором (а) ди - и/или полиизоцианаты, (b) соединения, которые имеют химически активные по отношению к изоцианатной группе атомы водорода, и, которые не содержат в своем составе соединения с углерод-углеродными двойными связями, (с) соединения, включающие, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь, (d) необязательно катализатор, который ускоряет уретановую реакцию, и, (е) необязательно, другие вспомогательные вещества и добавки смешиваются для получения реакционной смеси и данная смесь отверждается при температурах выше 120°C, где соединения, b), имеющие химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода имеют, из расчета на молекулу, в среднем не менее 1,5 химически активных водородных групп по отношению к изоцианату и соединения (с), имеющие углерод-углеродную двойную связь, включают соединения (с1) такого типа, которые имеют, минимум одну углерод-углеродную двойную связь, и, по меньшей мере, одну группу, выбранную из группы, реакционноспособных по отношению к изоцианату или изоцианатной группе и/или (с2), которые имеют минимум две углерод-углеродные двойные связи, и где реакционная смесь стабилизировалась до такой степени, что, когда компоненты (а) - (с) и, если присутствуют, (d) и (е) смешивают при комнатной температуре и смесь отливают в металлическую форму, размером 20 см x 30 см x 0,4 см с контролируемой температурой 80°C и затем извлекают из формы через 60 мин и охлаждают до комнатной температуры, температура тепловой деформации (трехточечный изгиб при напряжении в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75) полученного полиуретанового материала как минимум на 15°C ниже, чем температура тепловой деформации аналогично полученного полиуретанового материала, который выдерживался при температуре 150°C дополнительно 120 минут в печи после прохождения технологического процесса производства, и затем охлаждался до комнатной температуры. Кроме того, задача

изобретения достигается благодаря полиуретановому материалу, получаемому данным способом.

Для целей изобретения термин "полиуретан" охватывает все известные продукты полиизоцианатной аддитивной полимеризации. К ним относятся продукты присоединения, полученные из изоцианата и спирта, а также модифицированные полиуретаны, которые могут включать структуры изоцианурата, аллофанатные структуры, структуры мочевины, карбодиимидные структуры, структуры уретонимина, биуретные структуры и другие продукты присоединения изоцианата. Полиуретаны, указанные в изобретении, в частности, содержат твердые продукты полиизоцианатной аддитивной полимеризации, например отвержденные полимеры, и пены на основе продуктов полиизоцианатной аддитивной полимеризации, в частности, жесткие полиуретановые пены, а также полиуретановые покрытия.

В другом преимущественном воплощении полиуретан представляет собой твердый полиуретан с плотностью преимущественно выше 850 г/л, преимущественно от 900 до 1400 г/л и особенно предпочтительно от 1000 до 1300 г / л. Твердый полиуретан получают в этом случае без добавления какого-либо пенообразователя. Для целей настоящего изобретения небольшие количества пенообразователя, например, воды, присутствующей в полиолах в результате производственного процесса, не рассматриваются в настоящем изобретении, как составляющие присоединения пенообразователя. Реакционная смесь для получения компактного полиуретана преимущественно содержит менее 0,2 вес.%, особенно преимущественно - менее 0,1 вес.% и, особенно, менее 0,05 вес.% воды. Твердый полиуретан преимущественно содержит наполнители, в частности волокнистые наполнители. Подходящие наполнители описаны в разделе (е).

Материалы, которые могут быть использованы в качестве ди - или полиизоцианатов (а), представляют собой любые алифатические, циклоалифатические или ароматические изоцианаты, известные в производстве полиуретанов, а также любые необходимые их смеси. В качестве примеров можно привести дифенилметан 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-диизоцианат, смеси дифенилметан диизоцианатов с гомологами дифенилметандиизоцианата с большим количеством колец (полимерный метилендифенилдиизоцианат (MDI)), изофрон диизоцианатом (IPDI) и его олигомерами, толуен 2,4 - или 2,6-диизоцианатом (TDI) и их смесями, тетраметилендиизоцианатом и его олигомерами, гексаметилендиизоцианатом (HDI) и его олигомерами, нафтилен диизоцианатом (NDI) и их смесями.

Материалы, используемые в качестве ди - или полиизоцианатов (а), преимущественно представляют собой изоцианаты на основе дифенилметандиизоцианата, например 2,4'-метилендифенилдиизоцианат, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат или смеси этих компонентов, или, возможно, также с гомологами метилендифенилдиизоцианата, имеющими большее число колец. Реакционная способность функциональных групп ди-и полиизоцианатов (а) преимущественно – в диапазоне 2,0-2,9, особенно преимущественно - в диапазоне 2,0-2,8. Вязкость ди - или полиизоцианатов (а) при температуре 25°C в соответствии со стандартом DIN 53019-1-3 в настоящем изобретении преимущественно составляет от 5 до 600 МПа и особенно преимущественно в диапазоне значений от 10 до 300 МПа. ди-и / или полиизоцианаты (а) особенно преимущественно содержат, по

меньшей мере, 50 мол.%, с большим преимуществом - 60-100 мол.% и, особенно, 70-90 мол.% изоцианатов с реакционной способностью функциональных групп 2.

- Используемые ди - и полиизоцианаты (а) также могут принимать форму
- 5 полиизоцианатных форполимеров. Данные полиизоцианатные форполимеры могут быть получены в результате реакции полиизоцианатов, описанной выше (компонент (а-1)) в избытке, например, при температурах в диапазоне от 30°C до 100°C, преимущественно при температуре 80°C, причем форполимер образуют соединения, имеющие минимум две группы, реакционно-способные по отношению к изоцианатам (компонент (а-2)).
- 10 Содержание NCO-группы в полиизоцианатных форполимерах изобретения преимущественно составляет от 20 до 33 вес.% NCO, особенно преимущественно - в диапазоне 25-30 вес.% NCO.

- Соединения (а-2), имеющие минимум две группы, реакционно-способные по отношению к
- 15 изоцианатам, хорошо известны специалисту в данной области и описанные в качестве примера в книге "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 3-е издание, 1993 г., глава 3.1. Используемые соединения, имеющие минимум две группы, реакционно-способные по отношению к изоцианатам, могут, например, поэтому быть полиэфирами или полиэфиролами,
- 20 например теми, которые описаны ниже в перечислении (b). Предпочтительно, чтобы соединения (а-2), используемые в качестве соединений, имеющих минимум две группы, реакционно-способные по отношению к изоцианатам, представляли собой полиэфиры или полиэфиры, содержащие вторичные гидроксильные группы, например, оксид полипропилена. Реакционная способность функциональных групп полиэфиров или
- 25 полиэфиров в настоящем изобретении предпочтительно в диапазоне 2-4, особенно преимущественно в диапазоне от 2 до 3, и они преимущественно имеют долю, по меньшей мере, 50% вторичных гидроксильных групп, преимущественно, по меньшей мере, 75% и особенно, по меньшей мере, 85%.

- 30 Используемые соединения (b), имеющие в среднем из расчета на молекулу не менее 1,5 химически активных по отношению к изоцианатным группам атомов водорода, могут быть любыми из известных в химии полиуретанов соединений, имеющих химически активные по отношению к изоцианатам атомы водорода; соединения, имеющие углерод-углеродные двойные связи и молярную массу ниже 800 г/моль, в настоящем изобретении
- 35 не считаются соединениями (b), а вместо этого подпадают под определение соединений (c).

- 40 Средняя реакционная способность функциональных групп соединений (b) составляет, по меньшей мере, 1,5, преимущественно 1,7-8, особенно преимущественно 1,9-6 и, особенно, 2-4. Они включают удлинители цепей и сшивающие агенты с реакционной способностью функциональных гидроксильных групп от 2 до 6 и молярной массой ниже

300 г/моль, предпочтительно с реакционной способностью функциональных гидроксильных групп от 2 до 4 и с особенно преимущественно от 2 до 3, а также соединения с более высокой молекулярной массой, имеющие атомы водорода, реагирующие с изоцианатом, и молярной массой 300 г/моль и выше.

5

Выражение "удлинители цепей" "здесь означает молекулы, имеющие два химически активных атома водорода по отношению к изоцианату; выражение "сшивающие агенты" используется для молекул, имеющих более двух химически активных атомов водорода по отношению к изоцианату. Их можно использовать отдельно или преимущественно в виде

10 смесей. Предпочтительно использовать диамины, диолы и/или триолы, имеющие молярную массу ниже 300 г/моль, причем особенно предпочтительно молярная масса в диапазоне значений от 62 г/моль до менее 300 г/моль и, особенно, в диапазоне от 62 г/моль до 250 г/моль. Соединения, которые могут быть использованы, например, алифатические, циклоалифатические и/или арилатические или ароматические

15 диамины и диолы, имеющие от 2 до 14, преимущественно от 2 до 10 атомов углерода, например, диэтилтолуолдиамины (DETA), м-фенилендиамины, этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол и бис(2-гидроксиэтил)гидрохинон (HQEE), 1,2-, 1,3-, 1,4-дигидроксициклогексан, бисфенол А бис(гидроксиэтиловый эфир), диэтиленгликоль,

20 дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, триолы, например, 1,2,4-, 1,3,5-тригидроксициклогексан, глицерин и триметилпропан, диэтанолламины, триэтанолламины и низкомолекулярные гидроксильированные полиалкиленоксиды на основе оксида этилена и/или пропилена 1,2-оксида и на вышеперечисленных диолах и / или триолах в качестве исходных молекул. Соединения, используемые в качестве

25 сшивающих агентов, представляют собой особенно преимущественно низкомолекулярные гидроксильированные полиалкиленоксиды на основе оксида этилена и/или пропилена 1,2-оксида, особенно преимущественно 1,2-пропилена и трифункциональных исходных соединений, в частности глицерина и триметилпропана. Особенно преимущественно удлинителями цепей являются этиленгликоль, 1,2-

30 пропандиол, 1,3-пропандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, диэтиленгликоль, бис(2-гидроксиэтил)гидрохинон и дипропиленгликоль.

Если используются удлинители цепей и/или сшивающие агенты, то доля удлинителей цепей и / или сшивающих агентов (е) обычно составляет от 1 до 50 вес.%,

35 преимущественно от 2 до 20 вес.%, исходя из общего веса компонентов (а) - (е).

Однако в настоящем изобретении также можно исключить удлинители цепей или

40 сшивающие агенты. Добавление удлинителей цепей, сшивающих агентов или, возможно, их смесей может оказаться полезным для изменения механических свойств, например, твердости.

Среднечисловая молярная масса высокомолекулярных соединений, имеющих химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода, преимущественно составляет от 400 до 15 000 г / моль. Поэтому в качестве примера можно использовать соединения, выбранные из группы полиэфирполиолов, полиэфирполиолов и их смесей.

5

Например, полиэфиры получают из эпоксидов, например, оксида пропилена и / или оксида этилена, или из тетрагидрофурана с использованием исходных соединений, содержащих химически активные атомы водорода, например, алифатических спиртов, фенолов, аминов, карбоновых кислот, воды и соединений на основе природных веществ, например сахарозы, сорбита или маннита, с применением катализатора. В этой связи здесь следует упомянуть основные катализаторы или диметаллоцианидные катализаторы, как описано, например, в PCT/EP2005/010124, EP 90444 или WO 05/090440.

10

15

Полиэфиры получают, например, из алифатических или ароматических дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов, полииоэфирных полиолов, полиэфирамидов, гидроксированных полиацеталей и/или гидроксированных алифатических поликарбонатов, преимущественно в присутствии катализатора этерификации. Другие возможные полиолы изложены в качестве примера в "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane " [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 3-е издание, 1993 г., глава 3.1.

20

25

Предпочтительно, чтобы высокомолекулярные соединения, имеющие химически активные по отношению к изоцианатам атомы водорода, включали соединения, имеющие гидрофобные группы. Особенно преимущественно это гидроксифункциональные соединения, имеющие гидрофобные группы. Данные гидрофобные группы включают углеводородные группы, имеющие преимущественно более 6, особенно преимущественно более 8 и менее 100, и особенно более 10 и менее 50 атомов углерода.

30

Предпочтительнее использовать, как гидрокси-функциональные гидрофобные соединения гидрокси-функциональные олеохимические соединения, например, олеохимический полиол. Существует много известных гидроксифункциональных олеохимических соединений, которые могут быть использованы. В качестве примеров можно привести касторовое масло, гидроксированные масла, например, масло виноградных косточек, масло черного тмина, масло семян тыквы, масло семян огуречника (огуречная трава, бурачник), соевое масло, масло пшеницы, рапсовое масло,

35

подсолнечное масло, арахисовое масло, масло абрикосовых косточек, фисташковое масло, миндальное масло, оливковое масло, масло ореха макадамии, масло авокадо, облепиховое масло, кунжутное масло, масло лесного ореха, масло примулы вечерней, масло дикой розы, конопляное масло, сафлоровое масло, масло грецкого ореха, гидроксированные эфиры жирных кислот на основе миристиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, олеиновой кислоты, вакценовой кислоты, петроселиновой

40

кислоты, гадолиновой кислоты, эруковой кислоты, нервоновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, стеариновой кислоты, арахидоновой кислоты, тимнодоновой кислоты, клупанононовой кислоты, цервоновой кислоты. Предпочтительными материалами здесь являются касторовое масло и продукты его реакции с алкиленоксидами или с кетон-формальдегидными смолами. Последние соединения продаются, например, компанией "Bayer AG" под названием Desmophen® 1150.

Другая группа преимущественно используемых олеохимических полиолов может быть получена путем раскрытия кольца эпоксицированных сложных эфиров жирных кислот с одновременной реакцией со спиртами и, возможно, с последующими дальнейшими реакциями перестерификации.

Включение гидроксильных групп в масла и жиры достигается главным образом эпоксицированием олефиновой двойной связи, содержащейся в этих материалах, и последующей реакцией полученных эпоксицидных групп с моно - или многоатомным спиртом. Эпоксицидное кольцо здесь становится гидроксильной группой или, в случае многоатомных спиртов, структурой с большим числом гидроксильных групп. Поскольку масла и жиры в основном являются сложными эфирами глицерина, вышеупомянутые реакции также сопровождаются параллельными реакциями перестерификации. Полученные соединения преимущественно имеют молярную массу в диапазоне от 500 до 1500 г / моль. Продукты этого типа поставляются, например, концерном "BASF" (Sovermol®) или компанией "Altropol Kunststoff GmbH", под названием Neukapol®. Олеохимические полиолы, молярная масса которых ниже 1000 г/моль, содержащие углерод-углеродные двойные связи, классифицируются здесь как соединения (с).

Соединения (с) содержат минимум одну двойную углерод-углеродную связь. Соединения (с), кроме того, содержат соединения (с1), которые имеют минимум одну углерод-углеродную двойную связь и, по меньшей мере, одну группу, выбранную из групп, реакционно-способных в отношении изоцианата, или из изоцианатных групп и/или (с2), которые имеют минимум две углерод-углеродные двойные связи. Если в состав входят соединения (с1), имеющие минимум одну группу, реакционно-способную по отношению к изоцианату, и, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь, то они одновременно учитываются при определении средней реакционной способности функциональных групп соединений, имеющих химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода.

В настоящем изобретении предпочтительно, чтобы доля всех соединений (с1) и (с2), основанная на общем количестве соединений (с), составляла от 5 до 100 моль%, преимущественно от 8 до 90 мол.% и, особенно преимущественно, от 10 до 80 мол.%. Соединения (с1) и (с2) в настоящем изобретении могут быть использованы в любом желаемом соотношении друг к другу. В особенно преимущественном воплощении соединения (с1) не используются.

В преимущественном воплощении 60-100%, преимущественно 70-100% и особенно преимущественно 90-100% двойных углерод-углеродных связей в соединениях (с) являются концевыми двойными углерод-углеродными связями.

- 5 Примерами типовых соединений (с) являются бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 1,5-гексадиен, 1,7-октадиен, стирол, альфа-метилстирол, 2-метилстирол, 3-метилстирол, 4-метилстирол, 2,4-диметилстирол, этилстирол, изопропилстирол, бутилстирол, фенилстирол, циклогексилстирол, бензилстирол и аналогичные производные; замещенные стиролы, такие как цианостиро́л, нитростиро́л, N, N-диметиламиностиро́л, 10 ацетоксисти́рол, метил-4-винилбензоат, феноксисти́рол, p-винилфениокси́д и аналогичные производные и их смеси; акрилаты и замещенные акрилаты, например, акрилонитрил, акриловая кислота, метакриловая кислота, метакриловый акрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, метилметакрилат, циклогексилметакрилат, бензилметакрилат, изопропилметакрилат, октилметакрилат, метакрилонитрил, этил- альфа-этоксиякрилат, 15 метил-альфа-ацети́ламиноакрилаты́, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, фенилакрилат, фенилметакрилат, акриламид, N,N-диметилакриламид, N-бутилакриламид, метакрилоилформамид, гидроксиэтилакрилат, гидроксиэтилметакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксипропилметакрилат гидроксибутилакрилат, гидроксибутилметакрилат, и аналогичные производные и их смеси; сложные виниловые эфиры, простые виниловые эфиры, винилкетоны и т. д., например винилацетат, 20 винилбутират, винилформиат, винилакрилаты, винилметакрилат, винилметоксиацетат, винилбензоат, винилтолуол, винилметилловый эфир, винилпропиловый эфир, винилбутиловый эфир, винил 2-этилгексильовый эфир, винилфениловый эфир, винил-2-метоксиэтиловый эфир, метоксибутадиен, винилметилкетон, винилэтилкетон, N-метил-N-25 винилацетамид, дивинилсульфоксид, дивинилсульфон, винилсульфонат натрия, метилвинилсульфонат, производные дивинилового эфира, например диэтиленгликоль дивиниловый эфир или триэтиленгликоль дивиниловый эфир, триметилпропан триаллиловый эфир, триметилпропан диаллиловый эфир, глиоксальбис(диаллилацеталь) и аналогичные производные; диметилфумарат, 30 диметилмалеат, малеиновая кислота, фумаровая кислота, диметиламиноэтилметакрилат, глицидилакрилат, аллиловый спирт, триаллилцианурат, тривинилцианурат, триаллиловый эфир циануровой кислоты, 2,4,6-триаллилокси-1,3,5-триазин, 2, 4,6-тривинилокси-1,3,5-триазин, 1,3,5-триакрилоилгексагидро-1,3,5-триазин, трис [2-(акрилоилокси) этил] изоцианурат, тривиниловый эфир циануровой кислоты, 1,2,4-тривинилциклогексан, 35 полибутадиен, модифицированные полибутадиены, например, полибутадиены с концевыми гидроксильными группами и их смеси, алкиленмалонаты, такие как метиленмалонат, простой виниловый эфир цианоакриловой кислоты; диакрилат бисфенола А, диметакрилат бисфенола А, эпоксидиаакрилаты бисфенола А, 40 эпоксидиметакрилаты бисфенола А; моноакрилат пентаэритрита, диакрилат пентаэритрита, триакрилат пентаэритрита, тетраакрилат пентаэритрита, алкоксилированный моноакрилат пентаэритрита, алкоксилированный пентаэритрит, диакрилат, алкоксилированный триакрилат пентаэритрита, алкоксилированный

- тетраакрилат пентаэритрита, моноакрилат глицерина, диакрилат глицерина, триакрилат глицерина, алкоксилированный моноакрилат глицерина, алкоксилированный диакрилат глицерина, алкоксилированный триакрилат глицерина, моноакрилат триметилпропана, диакрилат триметилпропана, триакрилат триметилпропана, алкоксилированный
- 5 моноакрилат триметилпропана, алкоксилированный диакрилат триметилпропана, алкоксилированный триметилпропантриакрилат, тетраакрилат бистриметилпропана, триакрилат бисметилпропана, диакрилат бисметилпропана, моноакрилат бисметилпропана, диакрилат бутандиола, моноакрилат трипропиленгликоля, диакрилат трипропиленгликоля, диакрилат дипропиленгликоля, моноакрилат дипропиленгликоля,
- 10 диакрилат бутандиола, моноакрилат бутандиола, диакрилат триэтиленгликоля, моноакрилат триэтиленгликоля, диакрилат диэтиленгликоля, моноакрилат диэтиленгликоля, диакрилат гександиола, моноакрилат гександиола, монометакрилат пентаэритрита, диметакрилат пентаэритрита, триметилпропан, пентаэритрита, тетраметакрилат пентаэритрита, алкоксилированный монометакрилат пентаэритрита,
- 15 алкоксилированный диметакрилат пентаэритрита, алкоксилированный триметилпропан пентаэритрита, алкоксилированный тетраметакрилат пентаэритрита, монометакрилат глицерина, диметакрилат глицерина, триметакрилат глицерина, алкоксилированный монометакрилат глицерина, алкоксилированный диметакрилат глицерина, алкоксилированный триметакрилат глицерина, монометакрилат триметилпропана,
- 20 диметакрилат триметилпропана, триметакрилат триметилпропана, алкоксилированный монометакрилат триметилпропана, алкоксилированный диметакрилат триметилпропана, алкоксилированный триметакрилат триметилпропана, тетраметакрилат бистриметилпропана, триметакрилат бистриметилпропана, диметакрилат бистриметилпропана, монометакрилат
- 25 бистриметилпропана, диметакрилат трипропиленгликоля, диметакрилат дипропиленгликоля, диметакрилат триэтиленгликоля, диметакрилат диэтиленгликоля, диметакрилат бутандиола, монометакрилат бутандиола, диметакрилат гександиола, монометакрилат гександиола и, кроме того, олигомерные продукты реакции триметилпропана с, например, ацетоацетатом или бис (ацетоацетатами), как,
- 30 например, описанные в WO0100684, WO03/031502, WO04/029118, WO05012394, WO09014689, Ebecry LEO (модифицированные амином полиэфирные акрилаты EO090becry акрилаты) компании "Allnex".
- 35 Предпочтительно, чтобы реакционная способность двойной связи функциональных групп соединения (с) была больше 1. Предпочтительными этиленненасыщенными мономерами являются метилакрилат, триакрилат триметилпропана и полибутадиен с гидроксильными концевыми группами, получаемый под торговым названием "Krasol", и их смеси.
- 40 Например, можно использовать полифункциональные олефины и монофункциональные олефины вместе и таким образом, во-первых, оптимизировать плотность сшивания продукта и, во-вторых, оптимизировать вязкость исходных материалов;

монофункциональный олефин здесь может быть либо активным по отношению к изоцианатам, либо нет.

Доля соединений (с), основанная в каждом случае на общем весе компонентов (а) - (е), преимущественно составляет от 10 до 70 вес.%, особенно преимущественно в диапазоне от 25 до 60 вес.% и, особенно, в диапазоне от 30 до 50 вес.%. В преимущественном воплощении плотность двойной связи, основанная на исходных материалах, а также общая масса компонентов (а) - (е), преимущественно превышает 0,1 вес.%, предпочтительно 1,0-30 вес.% и, особенно, 4,0-16 вес.%. Для целей настоящего изобретения выражение "плотность двойной связи" здесь означает отношение массы двойной связи к общей массе компонентов (а) - (е). Масса, принятая здесь для концевой двойной связи, составляет 27 г / моль ($-\text{CH}=\text{CH}_2$; 2 раза углерод плюс 3 раза водород).

В другом воплощении также можно добавить к изоцианатному компоненту такие компоненты с), которые не содержат химически активных атомов водорода по отношению к изоцианатам.

В другом преимущественном воплощении, отношение изоцианатных групп ди-и полиизоцианатов (а) к числу углерод-углеродных двойных связей соединения (с) составляет 0,1 к 1 до 4 к 1, с большим преимуществом 0,4 к 1 до 3 к 1 и, особенно, 0,5 к 1 до 2 к 1.

Используемые катализаторы (d) могут быть традиционными полиуретановыми катализаторами. Они значительно ускоряют реакцию соединений (b), имеющих химически активные по отношению к изоцианатам с ди - и полиизоцианатами (а) атомы водорода. В качестве примеров обычных катализаторов, которые могут быть использованы для получения полиуретанов, можно привести следующие: амидины, например, 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин, третичные амины, например, триэтиламин, трибутиламин, диметилбензиламин, диметилциклогексиламин, N-метил -, N-этил - и N-циклогексилморфолин, N,N, N', N'-тетраметилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраметилбутандиамин, N,N,N',N'-тетраметилгександиамин, пентаметилдиэтилентриамин, тетраметилдиаминоэтиловый эфир, бис(диметиламинопропил)мочевина, диметилпиперазин, 1,2-диметилимидазол, 1-азабицикло[3.3.0]октан и преимущественно 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан и алканоламиновые соединения, например, триэтаноламин, триизопропаноламин, N-метил - и N-этилдизетаноламин и диметилэтаноламин. Также можно использовать металлоорганические соединения, преимущественно органические соединения олова, например, олова(II) соли органических карбоновых кислот, например, ацетат олова(II), октаноат олова(II), этилгексаноат олова(II) и лауринат олова(II), и соли диалкил олова (IV) органических карбоновых кислот, например, диацетат дибутилолова, дилаурат дибутилолова, малеат дибутилолова и диацетат диоктилолова, а также карбоксилаты висмута, например, неодеканоат висмута (III), висмут 2-этилгексаноат и октаноат висмута, или их смесь. Металлоорганические соединения могут использоваться отдельно или

преимущественно в сочетании с сильнощелочными аминами. Если компонент (b) представляет собой сложный эфир, то предпочтительно использовать исключительно аминные катализаторы.

- 5 Концентрация используемых катализаторов (d), в виде катализатора или комбинации катализаторов, может, например, составлять от 0,001 до 5 вес.%, особенно, от 0,05 до 2 вес.%, в зависимости от веса компонента (b).

Кроме того, можно также использовать вспомогательные вещества и/или добавки (e).

- 10 Здесь могут быть использованы любые вспомогательные вещества и добавки, известные в производстве полиуретанов. В качестве примера можно привести поверхностно-активные вещества, пенообразователи, стабилизаторы пены, клеточные регуляторы, разделительные смазки, наполнители, красители, пигменты, антипирены, стабилизаторы гидролиза, фунгистатические и бактериостатические вещества. Эти вещества известны и
- 15 описаны в качестве примера в "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 3-е издание, 1993 г., главы 3.4.4 и 3.4.6-3.4.11.

- В следующем преимущественном воплощении, вспомогательные вещества и добавки (e)
- 20 могут содержать щелочные катализаторы, которые не являются традиционными полиуретанообразующими катализаторами. Они включают, например, катализаторы, которые катализируют образование полиизоцианурата. Катализаторы полиизоцианурата содержат карбоксилаты щелочных металлов. Предпочтительно они включают формиаты и ацетаты, особенно ацетаты, например, ацетат натрия и ацетат калия.

- 25 И наоборот, соединения, содержащие эпоксидные группы, не требуются для производства полиуретановых материалов согласно изобретению. Предпочтительно, чтобы полиуретановый материал изобретения по существу не содержал соединений, содержащих эпоксидные группы. Таким образом, доля соединений, содержащих
- 30 эпоксидные группы, в пересчете на общий вес компонентов (a) - (e) преимущественно составляет менее 1 вес.%, особенно преимущественно менее 0,1 вес.%.

- Реагирующие количества ди - и/или полиизоцианатов (a), соединений (b), имеющих химически активные по отношению к изоцианатным группам атомы водорода, и, если
- 35 другие соединения имеют химически активные по отношению к изоцианатным группам атомы водорода, например, пенообразователи, обычно такие, что при производстве полиуретанового материала изобретения отношение эквивалентности NCO-групп полиизоцианатов (a) ко всей совокупности химически активных по отношению к
- 40 изоцианатным группами атомов водорода, и, присутствующими в других компонентах, составляет 0,7-1,4, преимущественно в диапазоне 0,8-1,2, особенно преимущественно в диапазоне 0,9-1,2.1.1 и особенно 1,0. Соотношение 1:1 здесь соответствует изоцианатному индексу 100. Затем отверждение происходит при температурах выше

120°C, преимущественно при 140-225°C, особенно преимущественно при 150-210°C и, особенно, при 160-200°C.

Получение полиуретанов, указанных в изобретении в виде эластомера, жесткой пены или термореактивного материала предполагает лишь незначительные количественные и качественные различия в соответствующих исходных веществах (а) - (е) для производства полиуретанов по изобретению. Например, для производства твердых полиуретанов не используются пенообразователи. Кроме того, в качестве примера можно варьировать эластичность и твердость полиуретана, описанного в изобретении, посредством реакционной способности функциональных групп и длины цепи соединения с более высокой молекулярной массой, имеющего, по меньшей мере, два химически активных атома водорода. Такие модификации известны специалисту в данной области. Исходные материалы для производства твердого полиуретана описаны в качестве примера в EP 0989146 или EP 1460094, а исходные материалы для производства жесткой пены описаны в качестве примера в РСТ/EP2005/010955. В каждом случае соединение (с) затем добавляется к исходным материалам, описанным в указанных документах.

Для настоящего изобретения важно, чтобы реакционная смесь была стабилизирована. Для целей изобретения реакционная смесь стабилизирована, если при смешивании компонентов при комнатной температуре и отливании смеси в металлическую форму размером 20 см x 30 см x 0,4 см, с контролируемой температурой 80°C, а затем извлечении из формы через 60 мин и охлаждении до комнатной температуры, температура тепловой деформации полученного полиуретанового материала при трехточечном изгибе при напряжении в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75 составляет не менее 15°C, преимущественно не менее 25°C, с большим преимуществом не менее 40°C и, особенно, не менее 60°C ниже, чем при температуре тепловой деформации аналогично полученного полиуретанового материала, который после производственного процесса дополнительно подвергается термообработке в течение еще 120 минут при температуре 150°C в печи, а затем охлаждается до комнатной температуры.

Данная стабилизация может быть достигнута путем добавления свободнорадикального ингибитора. В качестве свободнорадикальных ингибиторов могут использоваться вещества, приводящие к прекращению свободнорадикальной полимеризации двойных углерод-углеродных связей. Свободнорадикальные ингибиторы, также называемые ловушками свободных радикалов, включают бис (трифторметил)нитроксид, свободные аминоксильные радикалы, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси. Предпочтительными свободнорадикальными ингибиторами являются фенотиазин, нитробензол, монометилловый эфир гидрохинона, р-бензохинон и дифенилпикрилгидразил. В преимущественном воплощении реакционная смесь содержит, исходя из общей массы компонентов (а)-(е), от 0,0001 до 2,0 вес.% свободнорадикального ингибитора, преимущественно от 0,0005 до 1,0 вес.% и, особенно, от 0,001 до 0,5 вес.%. Для стабилизации не всегда требуется добавление

свободнорадикальных ингибиторов. Поэтому также возможно, что реакционная способность, в частности реакционная способность соединений, имеющих минимум одну углерод-углеродную двойную связь (с), достаточно низка, чтобы не требовалось добавления какого-либо свободнорадикального ингибитора для достижения стабилизации при 80°C.

При дальнейшем предпочтении реакционная смесь изобретения не содержит соединений, инициирующих свободнорадикальную реакцию. К ним относятся традиционные инициаторы свободнорадикальной полимеризации, например пероксиды, такие как дибензоилпероксид, дисульфиды, ониевые соединения и азобисизобутиронитрил, а также фотоинициаторы, например α -гидрокси-, α -алкокси- или α -аминоарилкетоны, а также оксиды ацилфосфина, а также фотолабильные алифатические азосоединения и смеси упомянутых соединений. Вышеизложенное также включает отсутствие компонентов, которые могли бы образоваться после того, как компоненты реакции были помещены в хранилище, и могли бы инициировать свободнорадикальные реакции. Таким образом, реакционная смесь изобретения может содержать соединения, вызывающие распад пероксидов, примерами которых являются органические сульфиды, фосфиты и фосфониты.

Предпочтительно, чтобы для получения реакционной смеси использовался двухкомпонентный способ. Для этого, соединения (b) - (d) и необязательно (e) объединяются для получения полиольного компонента. Изоцианатный компонент содержит изоцианаты (a) и необязательно составляющие для компонента (e). Предпочтительно, чтобы состав полиольного компонента в настоящем изобретении регулировался до вязкости, которая преимущественно составляет ниже 1000 МПа при температуре 25°C. Измерение вязкости в настоящем изобретении основано на стандарте DIN 53019-1-3. Регулирование вязкости в рамках настоящего изобретения может быть достигнуто, в частности, путем выбора соединения компонента (c), а также используемого его количества. Вязкость полиольного компонента может быть снижена, в частности, за счет использования акрилатов.

В преимущественном воплощении, реакция проводится в виде реакции в одном реакционном сосуде без выделения промежуточных соединений после смешивания всех компонентов a) - e) путем двухступенчатого отверждения. После смешивания компонентов (a) - (e) реакционную смесь согласно настоящему изобретению выдерживают в течение по меньшей мере 10 минут, преимущественно от 10 до 30 минут при температурах ниже 120°C, преимущественно, в диапазоне температур от 30 до 110°C, с большим преимуществом при температуре в диапазоне от 50 до 80°C. На второй стадии реакцию с получением полиуретанового материала изобретения продолжают при температуре выше 120°C, преимущественно, при температуре выше 150°C и, особенно, при температуре в диапазоне от 160 до 225°C до 120 минут и, особенно, преимущественно, от 10 до 60 минут. В данном случае также возможно, что после первой стадии реакционную смесь охлаждают, например, до температуры в диапазоне от -20 до

30°C. При этой температуре реакционная смесь может храниться после завершения первой стадии в течение нескольких недель.

5 В данном изобретении предлагается не только способ изобретения, но и полиуретан, получаемый данным способом изобретения.

В преимущественном воплощении настоящего изобретения, полиуретановый материал по данному изобретению представляет собой полиуретановый волокнистый композиционный материал. Его получают путем использования реакционной смеси для
10 увлажнения волокон и последующего отверждения с получением полиуретанового волокнистого композиционного материала. Предпочтительными волокнами являются стекловолокна, углеродные волокна, полиэфирные волокна, натуральные волокна, например, целлюлозные волокна, арамидные волокна, нейлоновые волокна, базальтовые
15 волокна, борные волокна, волокна «Zylon» (поли(р-фенилен-2,6-бензобизоксазол)), карбидокремниевые волокна, асбестовые волокна, металлические волокна и их комбинации. Они могут, например, принимать форму коротких или длинных стеклянных волокон, непрерывных волокон, уложенных сеток, трикотажных тканей, матов из случайных волокон и слоев с одинаковой или различной ориентацией волокон. Способы смачивания волокон не подлежат никаким ограничениям и хорошо известны. Они
20 включают в себя, например, процесс намотки волокна, процесс пултрузии, процесс ручного ламинирования и процесс инфузии, например процесс вакуумной инфузии.

Полиуретановые материалы изобретения, в частности полиуретановые волокнистые композиционные материалы изобретения, проявляют повышенную жаростойкость,
25 повышенную температуру стеклования, очень хорошую устойчивость к воде и гидрофобным жидкостям и очень хорошие свойства при длительном напряжении. Особенно предпочтительная температура тепловой деформации полиуретановых материалов изобретения при трехточечном изгибе при напряжении в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75 составляет выше 120°C, с
30 большим преимуществом выше 130°C и, особенно, выше 140°C, вместе с ударопрочностью (Charpy) согласно DIN EN ISO 179-1/1fU выше 25 кДж/м².

Полиуретановые волокнистые композиционные материалы изобретения могут быть использованы, например, в качестве клеев, в частности в областях, где могут возникнуть
35 высокие тепловые напряжения, конструктивных элементов, например наружных элементов кузова в конструкции транспортных средств, например окантовки колес, корпусов лодок, контейнеров для горячей воды, например, для бытового использования, или в качестве компонентов электродвигателей, мачт, например электромачт или телеграфных мачт, изоляторов и других компонентов в области высоковольтной
40 технологии, лопастей роторов для ветряных установок, или в качестве труб, например армированных волокном трубопроводов для нефтегазовой промышленности, или в качестве оборудования и вспомогательных устройств для бурения, добычи и транспортировки нефти и газа. Кроме того, полиуретановые материалы, описанные в

данном изобретении, пригодны для использования в покрытии катодным электроосаждением, которое, в частности, используется в автомобильной промышленности.

- 5 В частности, при производстве труб, используя от 25 до 60 весовых частей, с особым предпочтением от 30 до 50 весовых частей компонента (с), основанного в каждом случае на общем весе компонентов (а) - (е), в сочетании с использованием полиола, содержащего гидрофобные группы в качестве соединения (b), можно даже в тропическом климате с температурами в диапазоне от 25 до 40°C и относительной влажностью от
- 10 более чем 50% до более чем 90% получать полиуретановые материалы, которые фактически не содержат пузырьков газа, обладают высокой устойчивостью к растворителям, которая также распространяется на гидрофобные жидкости, а также имеют высокую температуру стеклования и поэтому могут быть использованы при высокой температуре проводимой жидкости.

- 15 Реакционную смесь изобретения можно также использовать в вакуумной инфузии. Для этого предпочтительно использовать от 2 до 15 вес.%, преимущественно в диапазоне от 3 до 10 вес.%, соединений компонента (с), основанных на общем весе компонентов (а) - (е), вместе с более высокомолекулярными соединениями (b), которые имеют среднюю
- 20 реакцию способность функциональных групп преимущественно в диапазоне значений от 1,5 до 2,2, более преимущественно в диапазоне от 1,8 до 2,1 и, особенно, в диапазоне от 1,9 до 2,05. Компонент (b) может дополнительно содержать удлинители цепей, например, от 2 до 30 вес.%, исходя из общего веса компонентов (а) - (е). Такие реакционные смеси, в частности, отличаются малой усадкой при твердении, хорошей
- 25 текучестью и длительным временем выдержки в открытом состоянии.

- Реакционную смесь изобретения можно также использовать для производства стабильных при хранении полиуретановых препрегов через пропитку волокнистого тканного полотна или уложенной стеклянной сетки при температуре преимущественно
- 30 ниже 100°C, особенно преимущественно ниже 80°C и, особенно, ниже 50°C с последующим отверждением при температуре выше 120°C, преимущественно в диапазоне от 140°C до 225°C, более преимущественно в диапазоне от 150°C до 210°C и, особенно, в диапазоне от 160°C до 200°C. Данные препреги изобретения являются стабильными в течение длительного периода хранения при комнатной температуре, и
- 35 могут быстро отвердевать при температурах выше 120°C. В В-состоянии полиуретанового препрега данного изобретения (т. е. в неотвержденном состоянии), полиуретановая реакция уже прошла в значительной степени, и, предпочтительно, по существу завершилась. Содержание изоцианата (содержание NCO-групп) полиуретанового препрега предпочтительно составляет от 0 до 1 вес.% NCO, причем
- 40 особенно преимущественно от 0 до 0,1 вес.% NCO. Выгодным свойством препреговых смол является прохождение через В-состояние, при котором смола подвергается только преполимеризации или частичной полимеризации, проявляет очень небольшую липкость и может быть сформована путем изменения температуры и, возможно, давления, прежде

чем, наконец, при повышенной температуре данная смола претерпевает полное отверждение и имеет высокую степень сшивания. Если используемые полиолы имеют высокую эквивалентную массу, например выше 1000 г / моль, то полученные промежуточные стадии немного более липкие и могут быть объединены и связаны друг с другом, а также они являются размерно-устойчивыми в конечном отвердевшем состоянии. Если требуется промежуточная стадия без отлипа, то это может быть достигнуто путем уменьшения пропорций полиолов с высокой эквивалентной массой.

Реакционные смеси изобретения при этом способе проявляют низкую вязкость вместе с хорошими пропиточными свойствами. Поскольку реакционная смесь по изобретению имеет низкую вязкость при температурах ниже 80°C, например, при температуре в диапазоне от 10 до 30°C, можно обезжирить реакционную смесь из пропитанного волокнистого материала и таким образом получить высокую долю волокна по объему. Поэтому предпочтение отдается способу пропитки, при котором избыток смолы может быть эффективно удален из волокон и повторно использован.

Иллюстрации изобретения см. ниже со ссылкой на примеры.

	ОНН (гидроксильное число)	Прим. 1	Прим. 2	Сравнительный прим. 1
Триакрилат триметилпропана (ТМРТА)		39,9	39,9	39,9
Полиол 1	400	15	15	15
Полиол 2	173	41,77	34,97	34,57
Полиол 3			5	5
Цеолит		3	5	5
Катализатор 1		0,03	0,03	0,03
Свободнорадикальный ингибитор 1			0,1	
Свободнорадикальный ингибитор 1				0,5
Изоцианат 1		124	120,57	120,37
Твердость по Шору D		84	84	84
Прочность на изгиб	[МПа]	115,9	90,4	115,3
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	2413	2291	2579
Прочность при растяжении	[МПа]	62,3	68	65
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	2508	2728	2685
Удлинение при разрыве	[%]	4,8	8	6
Ударопрочность	[кДж / м ²]	26,3	16,47	13,76
Температура тепловой деформации HDT B-f (для отверждения при температуре до 170°C)	[°C]	171,7	160,4	119,4
Температура тепловой деформации HDT B-f (для отверждения при температуре 80°C в течение одного часа и последующего охлаждения до комнатной		53°C	51°C	49°C

температуры)				
--------------	--	--	--	--

Таблица 1: производство смол, устойчивых к изменению температуры

Исходные материалы (данные в весовых процентах во всех таблицах). Обычный размер партии: 300 г полиольного компонента смешивают при комнатной температуре; затем добавляют изоцианат и смесь перемешивают в течение 60 секунд в высокоскоростном смесителе (FA Hauschild); затем реакционную смесь отливают в металлическую форму размером 20 x 30 x 0,4 см или 20 x 30 x 0,2 см; снятием верхнего слоя скребком удаляют избыток смолы, а отверждение проводят при температуре 80°C в течение 1 ч, затем при 120°C в течение 2 ч и при 170°C в течение 2 ч. После одной недели хранения при комнатной температуре испытываемые образцы затем фрезеруются из материала.

Результаты, приведенные в Таблице 1, показывают, что в примерах данного изобретения обнаруживается значительно более высокая жаростойкость при отсутствии инициаторов свободнорадикальной полимеризации. Температура тепловой деформации выше 150°C (трехточечный изгиб при напряжении в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75) является примечательной для полиуретановых материалов. Эти примеры, в частности, показывают, что можно производить армированные волокном трубы, например, в процессе намотки волокна.

Сравнительный прим. 2: 99,5 частей триакрилат триметилпропана (ТМРТА) и 0,5 части инициатора свободнорадикальной полимеризации 1 смешивают при комнатной температуре и отверждают при температуре 80°C в течение 10 мин. Получается неоднородный, хрупкий полимер с неровной поверхностью, из которого невозможно получить ни одного образца для испытаний. Температура стеклования, T_g , (определяется методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) составляет 122°C. Специалисту в данной области известно, что T_g полимера обычно выше температуры тепловой деформации. В сравнительном прим. 2 используется гомополимер олефина, получаемый свободнорадикальной полимеризацией, поэтому имеющий значительно более низкую жаростойкость, чем в примерах данного изобретения.

Таблица 2

	Прим. 2
Триакрилат триметилпропана (ТМРТА)	39,9
Полиол 1	15
Полиол 2	34,97
Полиол 3	5
Цеолит	5
Катализатор 1	0,03
Свободнорадикальный ингибитор 1	0,1
Изоцианат 1	120,57

Температура тепловой деформации HDT B-f [°C] после отверждения при температуре 40°C в течение 1 ч	<25
Температура тепловой деформации HDT B-f [°C] после отверждения при температуре 40°C в течение 1 ч, при температуре 150°C в течение 1 ч и при температуре 170°C в течение 2 ч	160

Таблица 2:

Исходные материалы для прим. 2 и, соответственно, сравнительного прим. 1 смешивают при комнатной температуре; затем добавляют изоцианат и смесь перемешивают в течение 60 секунд в высокоскоростном смесителе (FA Hauschild); затем реакционную смесь отливают в металлическую форму размером 20 x 30 x 0,4 см или 20 x 30 x 0,2 см; для удаления избытка смолы используется скребок. Реакционную смесь отверждают при температуре 40°C в течение 1 часа. Образцы для испытаний размером 4 мм x 80 мм x 10 мм затем выштамповываются для измерения жаростойкости. Некоторые из этих испытательных образцов перед измерением жаростойкости подвергают термообработке в соответствии с данными Таблицы 2.

Полученные результаты иллюстрируют профиль реакции. В присутствии свободнорадикального ингибитора при температуре ниже 80 ° C протекает только частичная реакция. В этом состоянии продукт реакции может храниться и является липким. В результате воздействия более высоких температур > 120°C температура тепловой деформации примера данного изобретения значительно возрастает более чем на 100°C, и только тогда достигаются конечные свойства. Температура тепловой деформации в примере данного изобретения с полным отверждением (160°C) значительно выше, чем в сравнительном примере 1 с инициатором свободнорадикальной полимеризации (120°C).

Таблица 3

	ОНН (гидроксильное число)	Прим. 3	Прим. 4
Полиол 4		59,6	59,6
Триакрилат триметилпропана		34,6	34,6

(ТМРТА)			
Цеолит		5	5
Пеногаситель 1		0,4	0,4
Пеногаситель 2		0,4	0,4
Катализатор 1		0,03	
Полиол 3		3	3
Изоцианат		124	120,57
Указатель		120	120
Твердость по Шору D		83	84
Прочность на трехточечный изгиб	МПа	131	120
Модуль упругости при изгибе	МПа	2930	2770
Прочность при растяжении	МПа	83	85
Удлинение при разрыве	[%]	6	8
Модуль упругости при растяжении		3930	3180
Испытание на ударный изгиб по Шарпи	[кДж / м²]	48,3	21,4
Температура тепловой деформации, HDT В	[°C]	160	126

Таблица 3: Пример 3 (с участием катализатора) демонстрирует лучшую температуру тепловой деформации вместе со значительно лучшей ударопрочностью в сравнении с примером 4 (без участия катализаторов).

Таблица 4

	ОНН (гидроксильное число)	Сравнительный прим. 3	Прим. 5
			5
Триакрилат триметилолпропана (ТМРТА)			8
Полиол 4	400	16	15
Полиол 5	805	20	18 10
Полиол 6	400	30	25
Полиол 7	248	13,9	13,9
Полиол 8	160	15	15
Цеолит		5	5
			15
Изоцианат 2		124	116
Твердость по Шору D		83	83
Прочность на изгиб	[МПа]	115,9	112 20
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	2814	2750
Прочность при растяжении	[МПа]	74	76
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	2900	2700 25
Удлинение при разрыве	[%]	9	5
Ударопрочность	[кДж / м²]	24,8	21,8
Температура тепловой деформации HDT В-f (после отверждения при температуре 120°C)	[°C]	68	95 30
			35

40 Примеры в таблице 4 показывают составы, которые, в частности, хорошо подходят для процесса вакуумной инфузии и, благодаря относительно низкой вязкости примера 5 данного изобретения, позволяют быстро вводить данный компонент. Обнаруженная температура тепловой деформации выше, чем в сравнительном примере 3.

Таблица 5

	ОНН (гидроксильное число)	Прим. 6	Прим. 7
Триакрилат триметилолпропана (ТМРТА)		20	30
Полиол 9	555	77	
Полиол 5	805		15
Полиол 7	248		15
Полиол 8	160		36,7
Цеолит		3	2
Катализатор 1		0,1	0,2
Изоцианат 1		186	136,8
Твердость по Шору D		83	82
Прочность на изгиб	[МПа]	127	114
Модуль упругости при изгибе	[МПа]	3040	2530
Прочность при растяжении	[МПа]	82	64
Модуль упругости при растяжении	[МПа]	3080	2960
Удлинение при разрыве	[%]	5	6
Ударопрочность	[кДж / м ²]	28	21
Температура тепловой деформации HDT B-f (после реакции при температуре 60°C)	[°C]	52°C	55°C
Температура тепловой деформации HDT B-f (после отверждения при температуре 150°C)	[°C]	98	115

Таблица 5: производство препрега

Производство ламината (однонаправленный предварительно пропитанный текстильный полуфабрикат):

- Исходные материалы (табл.5) смешивают при комнатной температуре. Затем используется дозирующая система для непрерывного наполнения реакционной смеси при комнатной температуре в открытую ванну. Используемый метод предварительной пропитки основан на процессе "мокрой" намотки (формование намоткой наполнителя с жидким связующим). Всего 42 жгута-ровницы (внешний прием нити, использование нитенатяжных приспособлений для каждого жгута-ровницы) Тех 2400 сначала пропускаются через перфорированный металлический лист, а затем непрерывно пропускаются через ванну пропитки. Приспособления для очистки, встроенные в устройство для пропитки, удаляют излишки смолы путем снятия верхнего слоя, которые может возвращаться назад в ванну; это позволяет избежать любого капания смолы из пропитанных жгутов-ровниц. Пропитанные жгуты-ровницы затем пропускают через металлическое отверстие размером 5,5 x 0,2 см, укладывают между разделительной бумагой и отверждают при температуре 80°C. После прохождения через нагревательное устройство полученный однонаправленный препрег шириной 5,5 см может наматываться на катушку.
- Препрег представляет собой бесформенную твердую массу и можно изменить его форму вручную без использования инструментария.
- Полученные таким образом препреги разматываются и разрезаются на множество секций длиной 30 см. Два слоя препрега укладываются в форму с ориентацией волокон 0° и 90°.
- Затем пресс-форму закрывают и нагревают сначала до температуры 120°C в течение 1 ч, а затем до температуры 150°C в течение 1 ч. Жесткий трехмерный компонент, больше не поддающийся ручному изменению формы, может быть удален. Содержание волокна по объему составляет 60%.
- Полиол 1: пропоксильированная / этоксилированная смесь сахарозы и диэтиленгликоля, OHN (гидроксильное число) 400 и реакционная способность функциональных групп - 4,5, вязкость 3000 МПа [25°C]
- Полиол 2: эфир разветвленных жирных кислот, OHN (гидроксильное число) 173, вязкость 3400 МПа [25°C]
- Полиол 3: не содержащий реакционно-способные NCO-группы эфир жирной кислоты, вязкость 7 МПа [25°C]
- Полиол 4: пропоксильированная смесь сахарозы и глицерина, OHN (гидроксильное число) 490 и реакционная способность функциональных групп - 4,4, вязкость - 8450 МПа [25°C]
- Полиол 5: пропоксильированный глицерин OHN (гидроксильное число) 805, вязкость 1275 МПа [25°C]

Полиол 6: пропоксилированный глицерин, ОНН (гидроксильное число) 400, вязкость 375 МПа [25°C]

Полиол 7: пропоксилированный пропиленгликоль, ОНН (гидроксильное число) 248, вязкость 75 МПа [25°C]

5 Полиол 8: касторовое масло, ОНН (гидроксильное число) 160, вязкость 1025 МПа [25°C]

Полиол 9: катионно пропоксилированный глицерин, ОНН (гидроксильное число) 555, вязкость 690 МПа [25°C]

ТМРТА: триакрилат триметилпропана

Катализатор 1: 40% раствор ацетата калия в дифенилгуанидине (DPG)

10 Инициатор свободнорадикальной полимеризации 1: пероксид бензоила

Свободнорадикальный ингибитор 1: фенотиазин

Пенегаситель 1: Efka SI 2008, BASF SE

Пенегаситель 2: Efka SI 2723, BASF SE

15 Изоцианат 1 1: 1 смесь форполимера на основе 4,4' - метилendifенилдиизоцианата, дипропиленгликоля/полипропиленгликоля и модифицированного карбодиимидом 4,4' - метилendifенилдиизоцианата, с 26% содержанием NCO-групп

Изоцианатная смесь полимерного метилendifенилдиизоцианата 2: 1:1 и смесь 2,4' - метилendifенилдиизоцианата и 4,4' - метилendifенилдиизоцианата 1: 1 с 32,5% содержанием NCO-групп

20 Испытания:

Вязкость в соответствии со стандартом DIN 53019-1 до 3

Испытание твердости по Шору дюрометрами в соответствии со стандартом DIN ISO 7619-1

Испытание при трехточечном изгибе в соответствии со стандартом DIN EN ISO 178

25 Прочность при растяжении в соответствии со стандартом DIN EN ISO 527

Ударная прочность по Шарпи (перпендикулярно ориентации наполнителя или слоёв) в соответствии со стандартом DIN EN ISO 179-1 / 1fU

Температура тепловой деформации: HDT-B-f, трехточечный изгиб перпендикулярно ориентации наполнителя или слоёв при напряжении в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75

Формула изобретения

1. Способ получения полиуретанового материала, при котором
- 5 а. ди - и / или полиизоцианаты,
- б. соединения, имеющие химически активные по отношению к изоцианатным группам атомы водорода, и, при котором они не содержат соединений, имеющих двойные углерод-углеродные связи,
- с. соединения, содержащие, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь,
- 10 д. необязательно катализатор, ускоряющий уретановую реакцию, и
- е. необязательно другие вспомогательные вещества и добавки,
- смешиваются с получением реакционной смеси и отверждаются при температурах выше 120°C, при котором
- 15 соединения б) имеющие химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода, имеют, в среднем, из расчета на молекулу, не менее 1,5 групп водорода, реакционно-способных по отношению к изоцианату и
- соединения (с), имеющие двойную углерод-углеродную связь, включают
- 20 соединения (с1) такого типа, которые имеют минимум одну двойную углерод-углеродную связь и по меньшей мере одну группу, выбранную из групп, реакционно-способных по отношению к изоцианату или из изоцианатных групп и/или (с2), которые имеют минимум две двойные углерод-углеродные связи, и
- 25 при котором реакционная смесь стабилизирована.
2. Способ согласно п. 1 формулы изобретения, при котором соотношение компонентов изоцианатных групп ди - и/или полиизоцианатов (а) к химически активным по отношению к изоцианату атомам водорода, составляет 0,7-1,4.
- 30 3. Способ согласно п. 1 или п. 2 формулы изобретения, при котором доля всей совокупности соединений (с1) и (с2), исходя из общего количества соединений (с), составляет от 5 до 100 мол.%.
- 35 4. Способ согласно любому из п.п. 1-3 формулы изобретения, при котором молярная масса соединения (с) составляет менее 1000 г/моль.
5. Способ согласно любому из п.п. 1-4 формулы изобретения, при котором соединения (с1) и (с2) имеют, на основе двойных углерод-углеродных связей, от 60 до 100% конечных углерод-углеродных двойных связей.
- 40

6. Способ согласно любому из п.п. 1-5 формулы изобретения, при котором ди - и/или полиизоцианаты (а) содержат минимум 50 мол.% изоцианатов с реакционной способностью функциональных групп 2.
- 5 7. Способ согласно любому из п.п. 1-6 формулы изобретения, при котором используемые ди - или полиизоцианаты (а) содержат 2,4'-метилendifенилдиизоцианат, 4,4'-метилendifенилдиизоцианат или смесь этих компонентов, необязательно, также с гомологами метилendifенилдиизоцианата, имеющими большее число колец.
- 10 8. Способ согласно любому из п.п. 1-7 формулы изобретения, при котором реакционная смесь содержит от 0,001 до 1,0 вес.% свободнорадикальных ингибиторов.
- 15 9. Способ согласно любому из п.п. 1-8 формулы изобретения, при котором реакционная смесь содержит щелочные катализаторы.
- 20 10. Способ согласно любому из п.п. 1-9 формулы изобретения, при котором доля соединений (с), имеющих углерод-углеродную двойную связь, исходя из общей массы компонентов (а) - (е), составляет от 10 до 70 вес.%.
- 25 11. Способ согласно любому из п.п. 1-10 формулы изобретения, при котором полимерные соединения (b) или (с), имеющие химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода, содержат минимум одно гидроксифункциональное соединение, имеющее гидрофобные группы.
- 30 12. Способ согласно любому из п.п. 1-11 формулы изобретения, при котором реакцию реакционной смеси проводят на первой стадии в течение не менее 10 мин при температурах ниже 120°C, а затем смесь отверждают при температурах выше 150°C.
- 35 13. Способ согласно любому из п.п. 1-12 формулы изобретения, при котором полиуретановый материал представляет собой полиуретановый волокнистый композиционный материал, и при котором волокнистый материал смачивают реакционной смесью и затем смесь отверждают с получением полиуретанового волокнистого композиционного материала.
14. Полиуретановый материал получают способом согласно любой из формул 1-13.

Формула изобретения

- 5 1. Способ получения полиуретанового материала с температурой тепловой деформации составляющей, по меньшей мере, 130°C при трехточечном изгибе с напряжением в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75 DIN EN ISO 75, при котором
- 10 а. ди - и / или полиизоцианаты,
 б. соединения, имеющие химически активные по отношению к изоцианатным группам атомы водорода, и, при котором они не содержат соединений, имеющих двойные углерод-углеродные связи,
 с. соединения, содержащие, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь,
 д. необязательно катализатор, ускоряющий уретановую реакцию, и
15 е. необязательно другие вспомогательные вещества и добавки,
 смешиваются с получением реакционной смеси и отверждаются при температурах выше 120°C, при котором
- 20 соединения б) имеющие химически активные по отношению к изоцианату атомы водорода, имеют в среднем из расчета на молекулу не менее 1,5 групп водорода, реакционно-способных по отношению к изоцианату и
- 25 соединения (с), имеющие двойную углерод-углеродную связь, включают соединения (с1) такого типа, которые имеют минимум одну двойную углерод-углеродную связь и, по меньшей мере, одну группу, выбранную из групп, реакционно-способных по отношению к изоцианату или из изоцианатных групп и/или (с2), которые имеют минимум две двойные углерод-углеродные связи, и
- 30 при котором реакционная смесь стабилизирована добавлением свободнорадикального ингибитора до такой степени, что при смешивании компонентов при комнатной температуре и отливании данной смеси в металлическую форму размером 20 см x 30 см x 0,4 см с контролируемой температурой 80°C, а затем извлечении из формы через 60 мин и охлаждении до комнатной температуры, температура тепловой деформации полученного
- 35 полиуретанового материала при трехточечном изгибе с напряжением в наружном волокне 0,45 МПа в соответствии со стандартом DIN EN ISO 75, по меньшей мере, на 25°C ниже, чем температура тепловой деформации аналогично полученного полиуретанового материала, который после прохождения производственного процесса дополнительно подвергается
- 40 термообработке в течение еще 120 минут при температуре 150°C в печи, а затем охлаждается до комнатной температуры.

2. Способ по п. 1 формулы изобретения, при котором ударпрочность полиуретанового материала в соответствии со стандартом DIN EN ISO 179-1 / 1fU выше 25 кДж / м².
- 5 3. Способ согласно п. 1 или 2 формулы изобретения, при котором соотношение компонентов изоцианатных групп ди - и/или полиизоцианатов (а) к химически активным по отношению к изоцианату атомам водорода находится в диапазоне 0,7-1,4.
- 10 4. Способ согласно п. 1 или п. 3 формулы изобретения, при котором доля всех соединений (с1) и (с2), исходя из общего количества соединений (с) составляет от 5 до 100 мол.%.
15 5. Способ согласно любому из п.п. 1-4 формулы изобретения, при котором молярная масса соединения (с) составляет менее 1000 г/моль.
- 20 6. Способ согласно любому из п.п. 1-5 формулы изобретения, при котором соединения (с1) и (с2) имеют, на основе двойных углерод-углеродных связей, от 60 до 100% конечных углерод-углеродных двойных связей.
- 25 7. Способ согласно любому из п.п. 1-6 формулы изобретения, при котором ди - и/или полиизоцианаты (а) содержат минимум 50 мол.% изоцианатов с реакционной способностью функциональных групп 2.
- 30 8. Способ согласно любому из п.п. 1-7 формулы изобретения, при котором используемые ди - или полиизоцианаты (а) содержат 2,4'-метилendifенилдиизоцианат, 4,4'-метилendifенилдиизоцианат или смесь этих компонентов, необязательно также с гомологами метилendifенилдиизоцианата, имеющими большее число колец.
- 35 9. Способ согласно любому из п.п. 1-8 формулы изобретения, при котором реакционная смесь содержит от 0,001 до 1,0 вес.% свободнорадикальных ингибиторов.
- 40 10. Способ согласно любому из п.п. 1-9 формулы изобретения, при котором реакционная смесь содержит щелочные катализаторы.
11. Способ согласно любому из п.п. 1-10 формулы изобретения, при котором доля соединений (с), имеющих углерод-углеродную двойную связь, исходя из общей массы компонентов (а) - (е), составляет от 10 до 70 вес.%.

- 5 12. Способ по любому из пп. 1-11, в котором соединения (b), имеющие атомы водорода, реакционноспособные по отношению к изоцианатным группам, при котором они не содержат соединений, имеющих углерод-углеродные двойные связи, содержат высокомолекулярные соединения, имеющие атомы водорода, реакционноспособные по отношению к изоцианату, и молярную массу 300 г/моль и выше, а высокомолекулярные соединения, имеющие группы, реакционноспособные по отношению к изоцианату, содержат, по меньшей мере, одно гидроксифункциональное соединение, имеющее гидрофобные группы.
- 10 13. Способ согласно любому из п.п. 1-12 формулы изобретения, при котором реакцию реакционной смеси проводят на первой стадии в течение не менее 10 мин при температурах ниже 120°C, а затем смесь отверждают при температурах выше 150°C.
- 15 14. Способ по любому из пп. 1-13, при котором полиуретановый материал представляет собой полиуретановое волокно-композиционный материал, при котором реакционную смесь используют для смачивания волокнистого материала, а затем смесь отверждают для получения полиуретанового волокна-композиционного материала.
- 20 15. Полиуретановый материал получают способом согласно любому из пунктов 1-14 формулы изобретения.