



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101174** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
C09J 4/00
C09J 163/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2010 09535	(72) Винахідник(и):	Палінські Андреас (DE),
(22) Дата подання заявки:	08.01.2009		Іщук Ларс (DE),
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	11.03.2013		Рот Еккехард (DE)
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2008 004 112.2	(73) Власник(и):	ЗАЕРТЕКС ГМБХ УНД КО. КГ,
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11.01.2008		Brochterbecker Damm 52, 48369 Saerbeck, Germany (DE)
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE	(74) Представник:	Михайлюк Валентин Іванович, реєстр. №1
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.09.2010, Бюл.№ 17	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2006059056 A, 08.06.2006
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	11.03.2013, Бюл.№ 5		WO 0037561 A, 29.06.2000
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2009/050173, 08.01.2009		WO 0010964 A, 02.03.2000
			US 2006048943 A1, 09.03.2006
			DE 10003972 A1, 27.07.2000
			US 2005095933 A1, 05.05.2005
			JP 7304879 A, 21.11.1995
			JP 62250026 A, 30.10.1987
			JP 2004100059 A, 02.04.2004

(54) НАПІВГОТОВИЙ ТЕКСТИЛЬНИЙ ВИРІБ, ЩОНАЙМЕНШЕ, З ОДНІЄЮ ПОВЕРХНЕЮ, ЗАБЕЗПЕЧЕНОЮ АДГЕЗИВОМ

(57) Реферат:

Даний винахід належить до напівготового текстильного виробу щонайменше з однієї поверхнею, забезпеченою адгезивом, де адгезив зафіксований на поверхні напівготового продукту для того, щоб стійко зберігати клейкість. З цією метою щонайменше одне складове адгезиву є частково зшитим, і частково зшите складове являє собою продукт часткового зшивання щонайменше одного мономера, що містить подвійні зв'язки, при цьому мономер, що містить подвійні зв'язки, являє собою неповний ефір, отриманий в результаті реакції епоксидної смоли з ненасиченою карбоною кислотою.

UA 101174 C2

ОПИС

Даний винахід відноситься до напівготового текстильного виробу, щонайменше, з однією поверхнею, забезпеченою адгезивом відповідно до вступної частини пункту 1 формули винаходу.

Відоме надання самоклеючих властивостей текстилям, застосовуваним у якості армуючих матеріалів для виробництва армованих волокнами компонентів – так званих композитів. Зокрема, в автомобільній промисловості, суднобудуванні або в сфері роторів для вітрових турбінних генераторів, де повинні бути зроблені порівняно великі та комплексні заготовки сухих армуючих матеріалів, є зацікавленість у фіксуванні окремих текстильних шарів. З цією метою зазвичай так називану текстильну зв'язувальну речовину наносять на поверхню текстилей, наприклад, термоклей на основі епоксидних смол або поліамідів, або подібних плавких стійких смол. Ці самоклеючі текстилі потім можуть бути поміщені у форму та прикріплені до форми або до шару, вже закріпленому на ній, за допомогою адгезиву.

Також у конструкції шаруватих компонентів найчастіше необхідно забезпечити адгезію текстильних шарів до використовуваного матеріалу заповнювача. Це зазвичай коркова деревина або спінені матеріали полівінілхлориду (PVC), поліетилену (PE), поліпропілену (PP), поліуретану (PUR), поліетилентерефталату (PET), поліметакрилімиду (Rohacell®).

Недоліком відомих з рівня техніки термоклейів є те, що вони не є клейкими при температурі навколишнього середовища, і внаслідок цього їх необхідно нагрівати для активації або, що з адгезивами, що є досить клейкими при кімнатній температурі, клейкість текстилів зменшується вже через короткий відрізок часу, так що текстиль не може зберігатися протягом більш тривалого періоду часу без втрати клейкості. Це пов'язано як зі спорідненістю таких плавких адгезивів до покриття використовуваних волокон, зокрема, якщо вони складені на основі епоксидної смоли, так і з капілярним ефектом ниток. Ці ефекти обумовлюють те, що адгезив, нанесений на поверхню армуючого матеріалу, переміщується у внутрішню частину текстилю через короткий період часу. Інші текстильні зв'язувальні речовини, нанесені в порошкоподібній формі, не є клейкими при кімнатній температурі, але повинні бути поверхнево розплавленими для того, щоб досягти фіксування шарів.

Крім того, відомо, що наносять стирол-розчинний каучук або каучукові емульсії на текстилі, щоб зробити їх поверхні клейкими.

Оскільки каучук має низьку розчинність у матричних смолах, застосовуваних для композитного виробництва, каучук зберігає чужорідний матеріал в армованому волокнами компоненті. Наслідками є погана якість поверхні волокнистих композитних компонентів і неприпустиме зменшення величин механічної міцності компонентів більш ніж на 25%.

Таким чином, метою даного винаходу є забезпечення напівготового текстильного виробу з клейкою поверхнею, що може зберігатися протягом більш тривалих періодів часу, та що не має, по можливості, пагубного впливу на міцність волокнистих композитних компонентів, з яких його виготовлено, незважаючи на свою клейкість.

Відповідно до даного винаходу ціль досягається відмітними ознаками п. 1 формули винаходу. Кращі варіанти здійснення визначені в залежних пунктах.

Частковим зшиванням, щонайменше, одного складового адгезиву слідом за нанесенням адгезиву на напівготовий текстильний виріб, адгезив фіксують. За допомогою фіксації адгезиву на поверхні напівготового текстильного виробу, подальшого проникнення і/або усмоктування адгезиву в напівготовий текстильний виріб можна уникнути так, що адгезив збережеться майже цілком на поверхні навіть після збереження протягом тривалих періодів часу.

Частково зшите складове адгезиву являє собою продукт часткового зшивання, щонайменше, одного мономера, що містить подвійні зв'язки, де часткове зшивання ініціюється за допомогою добре дозованого застосування енергії на поверхні напівготового продукту так, що часткове зшивання може відбутися після нанесення адгезиву на напівготовий виріб.

Неповний ефір, отриманий перетворенням епоксидної смоли з ненасиченою карбоною кислотою, застосовують як мономер, що містить подвійні зв'язки. Це має перевагу в тім, що стає можливим міжмолекулярний зв'язок сітки, отриманої в результаті полімеризації подвійних зв'язків із сіткою, отриманою в результаті більш пізнього зшивання існуючих епоксидних груп (так називані взаємопроникаючі сітки).

Для отримання неповних ефірів застосовують переважно епоксидні смоли бісфенолу А, бісфенолу F і/або особливо переважно епоксидовані новолаци. Ненасичена карбонова кислота може бути обрана з C1 – C12 карбонових кислот, де застосування акрилових і метакрилових кислот є особливо переважним, тому що вони доступні в достатніх кількостях у якості дешевих безтарних хімікатів і мають придатну реакційну здатність у відношенні епоксидної групи.

Неповний ефір переважно роблять за допомогою неповного перетворення епоксидної смоли з акриловою кислотою або метакриловою кислотою, де неповна реакція керована стехіометрією вихідних матеріалів. Ця реакція описана в Публікації Заявки на патент Німеччини DE 10223313 A1, включеної в даний документ посиланням у всій своїй повноті.

5 Адгезив переважно додатково включає, щонайменше, наступні додаткові складові: епоксидну смолу, каучуковий компонент і ініціатор.

10 Переважна композиція адгезиву містить по відношенню ваги всієї суміші приблизно 25 – 40% каучуку, 5 – 10% епоксидної смоли і 40 – 60% неповного ефіру. Разом з тим, сполука адгезиву включає придатний ініціатор у звичайній концентрації від 0,2 – 3% (особливо переважно 1 – 2%). Крім того, адгезив може включати звичайні добавки, такі як пігменти, технологічні добавки або добавки для поліпшення змочування поверхонь.

Особливо переважно, щоб ініціатор являв собою фотініціатор, який здатний бути активованим УФ світлом або пероксидом, тому що це надає можливість контролювати ступінь хімічного часткового зшивання адгезиву.

15 Епоксидну смолу відповідно до відомого рівня техніки можна застосовувати для напівготового текстильного виробу відповідно до даного винаходу, де кращим є, якщо епоксидна смола являє собою смолу бісфенолу А, смолу бісфенолу F, тетрагліцидилметилендіанілін (TGMDA), тригліцидилпараамінофенол (TGPAP) і/або епоксидований новоллак. Переваги цих епоксидних смол полягають у тому, що вони сумісні з
20 іншими компонентами адгезиву, мають чудові механічні властивості та забезпечують гарну клейкість.

Крім того, щонайменше, один каучуковий компонент є необхідним для напівготового текстильного виробу відповідно до даного винаходу, який може бути синтетичним або натуральним каучуком. Особливо придатним є бутадієн-нітриловий каучук з аміно і/або карбоксильною кінцевою групою (Nucar CTBN або ATBN) із середньою молекулярною вагою
25 2000 – 6000 г/моль, переважно змішаним з NBR (акрилонітрил-бутадієн-каучук), що має молекулярну вагу 20000 г/моль – 2000000 г/моль, особливо переважно 50000 г/моль – 1000000 г/моль, тому що він має оптимальну клейкість і гарну сумісність з епоксидними смолами. Властивості продукту можуть бути додатково оптимізовані попереднім перетворенням
30 каучукового компонента з епоксидними смолами, також зване як утворення аддукту. Також придатними є карбокси-функціоналізовані бутадієнові каучуки з молекулярною вагою 2000 – 10000 г/моль, які можна отримати, наприклад, за допомогою перетворення гомополімеризатів з малеїновим ангідридом.

Особливо переважним є те, що адгезив, застосовуваний для виробництва напівготового виробу відповідно до даного винаходу, здатний до набрякання та/або здатний частково розчинятися в реакційних сумішах смол, що містять епоксидні смоли, тому що це спричиняє
35 особливо близьке змішування адгезиву з матрицею смоли. Це суттєво для результатуючої механічної міцності компонента, з якого його виготовлено.

Як текстильну основу для виготовлення напівготового текстильного виробу відповідно до даного винаходу, застосовують переважно шари волокон, ткани, трикотажні і/або неткані матеріали окремо або в комбінації. Ці армуючі матеріали можна приготувати зі скла, вуглецю, арамід, натуральних волокон, таких як льняних, конопляних, сизалевих або базальтових волокон. Можна також використовувати інші текстильні матеріали та конструкції, відомі з попереднього рівня техніки.

45 Нанесення адгезиву на текстильну основу переважно здійснюють за допомогою розпилення розчину або розплаву адгезиву, де кількість 2 – 50 г/м², особливо переважно 4 – 15 г/м², застосовують для одержання оптимальної клейкості адгезиву.

Напівготові текстильні вироби відповідно до даного винаходу можна переважно застосовувати для виробництва армованих волокнами пластичних матеріалів, де реакційна смола, застосовувана у даному винаході, переважно включає епоксидну смолу або являє собою епоксидну смолу. Особливою перевагою адгезиву відповідно до даного винаходу є хімічна реакція епоксидних груп, що містяться в адгезиві, з епоксидною групою застосовуваної реакційної смоли й одержувані в результаті переважні міцнісні властивості волоконного композитного компонента.

55 Напівготові текстильні вироби відповідно до даного винаходу мають стабільну поверхневу клейкість протягом більш ніж від 4 місяців аж до декількох років при кімнатній температурі. Навіть при температурах приблизно 60°C гарна клейкість зберігається протягом від декількох тижнів до декількох місяців.

60 Разом з тим, напівготові текстильні вироби відповідно до даного винаходу мають перевагу в тім, що текстильні шари армування можуть бути відмінно розташовані в компонентній формі та

змінювати положення багаторазово за необхідністю і таким чином уможливають виготовлення складних конфігурацій тривимірної заготовки. Напівготові текстильні вироби відповідно до даного винаходу особливо придатні для виробництва армованих волокнами компонентів у вакуумній інфузії і способах інжекції смоляної суміші (такі як смоляна інфузія, смоляне литтєве пресування і т.д.).

Крім того, напівготові текстильні вироби відповідно до даного винаходу мають переваги в тім, що застосовуваний адгезив значно не впливає на значення механічної міцності армованого волокнами компонента.

Отримані властивості забезпечили можливість застосування напівготових текстильних виробів відповідно до даного винаходу для виробництва легковагих конструкцій в галузі автомобільної техніки, аерокосмічному, катеро- і суднобудуванні, спортивних товарах і лопатях ротора для вітрових турбінних генераторів.

Даний винахід буде розглянуто більш докладно нижче з посиланням на два ілюстративних приклади та три порівняльних приклади:

Приклад 1

Композиція адгезиву:

- 270 г продукту перетворення Нусар CTBN 1300 x 13 (Noveon) з EPR 0164 (Bakelite AG)
- 80 г EPR 0164 (Bakelite AG)
- 200 г EPR 05322 (Bakelite AG)
- 439 г EPA 03582 (Bakelite AG)
- 15 г Genocoure MBF (Rahn AG)
- 15 Cab-O-Sil TS 720

Для отримання напівготового текстильного виробу відповідно до даного винаходу адгезив попередньо нагрівають до придатної температури та розпорошують на текстиль. Також можливо розчинити адгезив у ацетоні або метилетилкетоні та нанести це на відповідний текстиль без попереднього нагрівання. Покриваючи односпрямований шар скловолокон (електротехнічне скло; 2400 текс) із процентним вмістом утокової нитки 3% у 90° напрямку (електротехнічне скло; 68 текс) з 10+/-2 г/м² вищезгаданого адгезиву та частковим зшиванням за допомогою УФ опромінення, текстилю надають достатню та надійну клейкість протягом більш ніж чотирьох тижнів без необхідності зазнавати будь-якого помітного зниження механічних властивостей. Більш того, досягається термостійкість при 60°C.

Порівняння механічних характеристик з і без адгезиву:

Тіло зразка GFK: 8 шарів UD (односпрямованих) із приблизно 1190 г/м² вагою на одиницю площі

Товщина зразка 6,1 мм; FHG 61 об. %

Смоляна система Hexion RIM135/RIMH137

Зразки з адгезивом відповідно до прикладу 1 односторонньо покриті приблизно 10 г/м²

Трьохточковий іспит на вигин згідно DIN EN ISO 14125

Напрямок, показаний при тестуванні: 0°

Радіус форми R1:5 5 мм
Опорний радіус R2:5 5 мм
Тестова швидкість: 2 мм на хвилину

Результати тесту:	Модуль пружності [ГПа]	Rm [МПа]
Тіло зразка		
без адгезиву	48	940
з адгезивом	46	920

Приклад 2

Композиція адгезиву:

- 100 г Нусар CTBN 1300 x 13 (Noveon)
- 20 г Araldite GY 250 (Huntsman)
- 40 г EPR 03161 (Bakelite AG)
- 220 г EPA 04704 (Bakelite AG)
- 2 ваг% MEKP
- 0,15 ваг% Со-каталізатор

Для отримання напівготового текстильного виробу відповідно до даного винаходу адгезив попередньо нагрівають до придатної температури та розпорошують на текстиль. Також можливо розчинити адгезив у ацетоні або метилетилкетоні та нанести це на відповідний

текстиль без попереднього нагрівання. Покриваючи односпрямований шар скловолокон (електротехнічне скло; 2400 текс) із процентним вмістом утокової нитки 3% у 90° напрямку (електротехнічне скло; 68 текс) з 10 ± 2 г/м² вищезгаданого адгезиву та частковим зшиванням за допомогою термічної активації протягом приблизно 30 хвилин при приблизно 90°C, текстилю

5 надають достатню та надійну клейкість протягом більш ніж чотирьох тижнів без необхідності зазнавати будь-якого помітного зниження механічних властивостей. Більш того, досягається термостійкість при 60°C.

Порівняльний приклад А

Композиція адгезиву:

- 10 - 2 ваг% EPR 5311 (Bakelite AG)
- 86 ваг% EPR 5322 (Bakelite AG)
- 12 ваг% Нусар СТВН 1300 х 13 (Noveon)

Для отримання напівготового текстильного виробу адгезив попередньо нагрівають до придатної температури та розпорошують на текстиль. Також можна розчинити адгезив у ацетоні або метилетилкетоні та нанести це на відповідний текстиль без попереднього нагрівання. Односпрямований шар скловолокон (електротехнічне скло; 2400 текс) із процентним вмістом

15 утокової нитки 3% у 90° напрямку (електротехнічне скло; 68 текс) покривають 10 ± 2 г/м² вищезгаданого адгезиву. Одержуваний напівготовий текстильний виріб показує високу первинну клейкість. Проте, адгезив проникає в шар волокон менш ніж за п'ять днів. Більш того, термостійкість при 60°C не досягається.

Порівняльний приклад В:

Композиція адгезиву:

- 2 ваг% ВУК 410 (ВУК)
- 65 ваг% EPR 5322 (Bakelite AG)
- 25 - 33 ваг% Нусар СТВН 1300 х 13 (Noveon)

Для отримання напівготового текстильного виробу відповідно до даного винаходу адгезив попередньо нагрівають до придатної температури і розпорошують на текстиль. Також можливо розчинити адгезив у ацетоні або метилетилкетоні і нанести це на текстиль, що розглядається, без попереднього нагрівання. Односпрямований шар скловолокон (електротехнічне скло; 2400 текс) із процентним вмістом утокової нитки 3% у 90° напрямку (електротехнічне скло; 68 текс) покривають 10 ± 2 г/м² вищезгаданого адгезиву. Одержуваний напівготовий текстильний виріб показує високу первинну клейкість. Проте, адгезив проникає в шар волокон менш ніж за п'ять днів. Усмоктування спостерігається вже через один день. Більш того, термостійкість при 60°C не досягається.

Порівняльний приклад С:

Композиція адгезиву:

- 0,5 ваг% EPR 5311 (Bakelite AG)
- 79,25 ваг% EPR 5322 (Bakelite AG)
- 16,25 ваг% Нусар СТВН 1300 х 13 (Noveon)
- 40 - 2 ваг% ВУК 410 (ВУК)
- 2 ваг% Aerosil A380 (Degussa)

Для отримання напівготового текстильного виробу відповідно до даного винаходу адгезив попередньо нагрівають до придатної температури та розпорошують на текстиль. Також можливо розчинити адгезив у ацетоні або метилетилкетоні та нанести це на текстиль, що розглядається, без попереднього нагрівання. Односпрямований шар скловолокон (електротехнічне скло; 2400 текс) із процентним вмістом утокової нитки 3% у 90° напрямку (електротехнічне скло; 68 текс) покривають 10 ± 2 г/м² вищезгаданого адгезиву. Одержуваний напівготовий текстильний виріб показує високу первинну клейкість. Проте, адгезив проникає в шар волокон менш ніж за чотирнадцять днів. Більш того, термостійкість при 60°C не досягається.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Напівготовий текстильний виріб щонайменше з однією поверхнею, забезпеченою адгезивом, в якому щонайменше одне складове адгезиву є частково зшитим, і частково зшите складове являє собою продукт часткового зшивання щонайменше одного мономера, що містить подвійні зв'язки, де мономер, що містить подвійні зв'язки, являє собою неповний ефір, отриманий в результаті реакції епоксидної смоли з ненасиченою карбоною кислотою.

2. Напівготовий текстильний виріб за п. 1, в якому неповний ефір являє собою продукт перетворення епоксидної смоли з акриловою кислотою або метакриловою кислотою в субстехіометричній кількості.
3. Напівготовий текстильний виріб за п. 1 або 2, в якому неповний ефір отриманий з епоксидованого новолаку.
4. Напівготовий текстильний виріб за одним з попередніх пунктів, в якому адгезив додатково містить щонайменше наступні додаткові складові: щонайменше одну епоксидну смолу щонайменше один каучуковий компонент і щонайменше один ініціатор.
5. Напівготовий текстильний виріб за п. 4, в якому ініціатор являє собою фотоініціатор або пероксид.
6. Напівготовий текстильний виріб за одним з попередніх пунктів, в якому часткове зшивання частково зшитих складових адгезиву відбувається на поверхні напівготового текстильного виробу шляхом опромінення напівготового текстильного виробу УФ випромінюванням.
7. Напівготовий текстильний виріб за одним з попередніх пунктів, в якому епоксидна смола являє собою смолу бісфенолу А, смолу бісфенолу F, тетрагліцидилметилендіанілін (TGMDA), тригліцидилпараамінофенол (TGPAP) і/або епоксидований новолак.
8. Напівготовий текстильний виріб за п.4, в якому каучуковий компонент являє собою синтетичний або натуральний каучук.
9. Напівготовий текстильний виріб за одним з попередніх пунктів, в якому адгезив здатний до набрякання і/або часткового розчинення в реакційних сумішах смол, що містять епоксидні смоли.
10. Напівготовий текстильний виріб за одним з попередніх пунктів, де напівготовий виріб являє собою шар або шари волокон, тканий, трикотажний або нетканий матеріал.
11. Напівготовий текстильний виріб за одним з попередніх пунктів, в якому текстиль складається зі скла, вуглецю, базальту, природних волокон, таких як льняні, конопляні, сизалеві і/або арамідні волокна.
12. Застосування напівготового текстильного виробу за будь-яким одним з пп. 1-11 для виробництва армованих волокнами пластичних матеріалів.
13. Застосування напівготового текстильного виробу за п. 12 для виробництва армованого волокнами пластику, що включає щонайменше епоксидну смолу.
14. Застосування напівготового текстильного виробу за будь-яким одним з пп. 1-11 для виробництва легковагих конструкцій в автомобільній або авіакосмічній промисловості, у katero-та суднобудуванні, у спортивних товарах і в лопатях ротора для вітрових турбінних генераторів.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601