

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2012 (18.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/139975 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/40 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/056313

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. April 2012 (05.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011007187.3 12. April 2011 (12.04.2011) DE
102011007896.7 21. April 2011 (21.04.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RENKEL, Martin**
[DE/DE]; Luisenstr. 53, 40215 Düsseldorf (DE).
BARRIAU, Emilie [FR/US]; 11 White Cliff, Niguel, CA
92677, Laguna (US). **HORNUNG, Martin** [DE/DE];
Rahmengasse 4, 69120 Heidelberg (DE). **FERENCZ,**
Andreas [DE/DE]; Kopernikusstr. 42, 40223 Düsseldorf
(DE). **BECKER, Konrad** [DE/DE]; Benrather
Schlossallee 36, 40597 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: HYBRID MATRIX FOR FIBER COMPOSITE MATERIALS

(54) Bezeichnung : HYBRIDMATRIX FÜR FASERVERBUNDWERKSTOFFE

(57) Abstract: A fiber composite material obtainable by (a) mixing the components of a multicomponent composition immediately before use, component A of the multicomponent composition comprising at least one compound having two or more isocyanate groups, component B of the multicomponent composition comprising at least one compound which has at least two reactive groups selected from hydroxyl groups, thiol groups, primary amino groups and secondary amino groups and is simultaneously free of epoxy groups, and at least one of the components of the multicomponent composition comprising at least one epoxide prepolymer, (b) introducing the resulting use preparation into a mold in which fibers and optionally further additives are present, the resulting mixture comprising at least one latent hardener for epoxide prepolymers, (c) pre-hardening the resulting mixture at a temperature of 5°C to 90°C and (d) finally, conclusively hardening the prehardened fiber composite material at temperatures of 100°C to 240°C, the fiber composite material being removed from the mold after step (c) or after step (d).

(57) Zusammenfassung: Faserverbundwerkstoff erhältlich durch (a) Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels unmittelbar vor der Anwendung, wobei die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält, die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält und mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält, (b) Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung in eine Form, in der Fasern und gegebenenfalls weitere Additive enthalten sind, wobei die resultierende Mischung mindestens einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält, (c) Vorhärtung der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C und (d) abschließend endgültige Härtung des vorgehärteten Faserverbundwerkstoffs bei Temperaturen von 100°C bis 240°C, wobei der Faserverbundwerkstoff nach Schritt (c) oder nach Schritt (d) aus der Form entnommen wird.



WO 2012/139975 A1

Hybridmatrix für Faserverbundwerkstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Faserverbundwerkstoff, der ein Harzsystem mit zwei chemischen Härtungsmechanismen aufweist, den entsprechenden vorgehärteten Faserverbundwerkstoff, die entsprechenden Herstellungsverfahren sowie Bauteile, die diese Faserverbundwerkstoffe enthalten.

Faserverstärkte Verbundwerkstoffe bestehen als Mischwerkstoffe in der Regel aus mindestens zwei Komponenten. Neben einer Harzkomponente, wie etwa einem Epoxid-, Cyanat- oder Phenolharz, umfassen die faserverstärkten Verbundwerkstoffe eine Faserkomponente, die beispielsweise aus unidirektionalen Fasern aber auch aus Gelegen, Web- oder Kurzfasern bestehen kann. Die verwendete Faserkomponente verleiht dem Werkstoff in Kombination mit der eingesetzten Harzkomponente eine hohe Festigkeit, weshalb faserverstärkte Verbundwerkstoffe als Kompositmaterialien in Anwendungsbereichen mit hohen Anforderungen an die strukturellen Materialeigenschaften eingesetzt werden, wie etwa im Luftfahrzeugbau, Automobilbau oder im Bereich der Herstellung von Rotorblättern für Windkraftanlagen.

Für viele dieser Anwendungen werden Epoxidharze oder Mischungen verschiedener Epoxidharze als Harzkomponente verwendet.

Während faserverstärkte Verbundwerkstoffe auf Epoxidbasis einen verhältnismäßig hohen Modul und eine verhältnismäßig hohe Glasübergangstemperatur aufweisen, sind diese jedoch gewöhnlich spröde.

Es existieren im Stand der Technik daher eine Vielzahl von Vorschlägen die mechanischen Eigenschaften der faserverstärkten Verbundwerkstoffe auf Epoxidbasis, insbesondere in den interlaminaren Regionen der Werkstoffe zu verbessern. Um die Zähigkeit zu verbessern, erfolgt beispielsweise die Zugabe von Kautschuken, Thermoplasten oder bestimmten Füllstoffen, oftmals in Kombination.

So wurde beispielsweise in der WO-A1-2010/108846 ein Verfahren vorgeschlagen, das die Epoxidhärtung in Gegenwart von thermoplastischen Partikeln ermöglichte.

Allerdings konnten die im Stand der Technik vorgeschlagenen Maßnahmen bisher noch nicht allen Anforderungen vollständig genügen.

Neben den vollständig ausgehärteten Faserverbundwerkstoffen auf Epoxidbasis, wie sie bei Vakuuminfusionstechniken und Vakuuminjektionstechniken erhalten werden, finden häufig auch Prepreg-Systeme industrielle Anwendung. Prepregs auf Epoxidbasis bestehen aus Fasern, die mit einer Epoxidharzmatrix imprägniert sind, die noch nicht oder nur partiell ausgehärtet ist. Die Aushärtung derartiger

Systeme erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 100°C erst nach der Verarbeitung der Prepregs. Solche Prepreg-Systeme auf Epoxidbasis zeichnen sich durch zufrieden stellende mechanische Eigenschaften aus, weisen jedoch den Nachteil auf, dass der Härtungsmechanismus während der Fasernbeschichtung bereits initiiert wird. Um eine frühzeitige vollständige Aushärtung zu vermeiden, müssen derartige Faserverbundwerkstoffe daher stark gekühlt (vorzugsweise bei -20°C) aufbewahrt werden. Wird bei derartigen Prepregs die Kühlkette unterbrochen, so härten sie aus und werden unbrauchbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dementsprechend einerseits, die Epoxid-basierten Faserverbundwerkstoffe, insbesondere hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, weiter zu optimieren. Gleichzeitig war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung verarbeitbare, noch nicht vollständig ausgehärtete Faserverbundwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, die mit geringerem Kühlaufwand gelagert werden können. So wäre eine mögliche Lagerung bei Temperaturen um den Gefrierpunkt bereits ein deutlicher Fortschritt; dennoch ist insbesondere eine Lagerung ohne Kühlbedarf besonders wünschenswert.

In Rahmen der der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegenden Arbeiten wurde überraschenderweise gefunden, dass Faserverbundwerkstoffe auf Epoxid-Basis hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften verbessert werden können, wenn diese ein in-situ gebildetes polymeres Netzwerk, vorzugsweise ein Polyurethannetzwerk, aufweisen. Ferner wurde gefunden, dass sich durch das daraus ergebende Hybridsystem mit zwei voneinander getrennten Härtungsmechanismen eine Vielzahl von neuartigen Möglichkeiten ergeben. So weisen beispielsweise die vorgehärteten Faserverbundwerkstoffe (Isocyanathärtung bereits erfolgt) interessante Eigenschaften auf, die mit herkömmlichen Faserverbundwerkstoffen auf Epoxid-Basis bisher nicht realisiert werden konnten. Diese Eigenschaften führen zu neuartigen Anwendungskonzepten derartiger Systeme.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Faserverbundwerkstoffe die durch

- (a) Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels unmittelbar vor der Anwendung, wobei
 - die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
 - die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält und
 - mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält,
- (b) Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung in eine Form, in der Fasern und gegebenenfalls weitere Additive enthalten sind, wobei die resultierende Mischung mindestens einen

latentem Härter für Epoxidpräpolymere enthält,

- (c) Vorhärtung der resultierenden Mischung aus Anwendungszubereitung und Fasern bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C und
- (d) abschließend endgültiger Härtung des vorgehärteten Faserverbundwerkstoffs bei Temperaturen von 100°C bis 240°C,

wobei der Faserverbundwerkstoff nach Schritt (c) oder nach Schritt (d) aus der Form entnommen wird, erhältlich sind.

Ein „Faserverbundwerkstoff“ ist erfindungsgemäß ein aus mindestens zwei Hauptkomponenten bestehender Mischwerkstoff, der Fasern als verstärkende Komponente und eine Harzmatrix enthält. Es ist zu unterscheiden zwischen dem vollständig ausgehärteten Faserverbundwerkstoff, bei dem die Harzmatrix vollständig ausgehärtet ist, das heißt, dass keine oder nur noch geringe Mengen an reaktiven Harzen vorliegen, und den vorgehärteten Faserverbundwerkstoffen, bei denen die Matrix noch mindestens ein reaktives Epoxidharz enthält.

Unter „reaktiven Harzen“ werden erfindungsgemäß zum einen die erfindungswesentlichen Epoxidpräpolymere und zum anderen die erfindungswesentlichen Verbindungen, die mindestens zwei oder mehrere Isocyanat-Gruppen aufweisen, verstanden.

Als Fasern kommen im Prinzip alle Fasern natürlichen und synthetischen Ursprungs in Betracht, die sich durch ihre hohe Festigkeit und hohe Bruchdehnung auszeichnen. Vorzugsweise werden die Fasern ausgewählt aus Kohlefasern, Aramidfasern, Glasfasern, Siliciumnitridfasern, Metallfasern, Keramikfasern, Borfasern, Basaltfasern, Polyethylenfasern, Polypropylenfasern, Polyesterfasern und/oder Naturfasern, wobei als Naturfasern Flachs- und Sisalfasern besonders bevorzugt sind.

Weiterhin sind Kohlefasern erfindungsgemäß bevorzugt, da sie eine gute spezifische Festigkeit und ein gutes spezifisches Elastizitätsmodul aufweisen. Im Rahmen der Erfindung können alle Arten von Kohlefasern eingesetzt werden, wobei Kohlefasern mit hoher Festigkeit und hoher Bruchdehnung bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Kohlefasern, die eine Zugfestigkeit von 4,4 GPa oder mehr und eine Zugdehnung von 1,7% oder mehr aufweisen. Neben Kohlefasern mit kreisförmigen Querschnitten können auch Fasern mit unrunder Querschnitten, wie beispielsweise Dreiecken, Quadraten, hohlen Formen, mehrblättrigen Formen und H-Formen verwendet werden.

Bei den Glasfasern sind insbesondere die Fasern vom Typ S-Glas, S2-Glas, E-Glas, R-Glas, A-Glas, AR-Glas, C-Glas, D-Glas, ECR-Glas oder T-Glas sowie Glasfilamente, Stapelglasfasern, Hohlglasfasern und Zirkoniumoxidglasfasern bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Fasern können als kurze Bruchstücke bis hin zu Endlosfasern verarbeitet

werden. Neben den besonders bevorzugten Endlosfasern haben sich Fasern mit einer Länge von mindestens 5mm, insbesondere von mindestens 5cm, als ebenfalls besonders bevorzugt erwiesen.

Je nach Anwendungsgebiet des späteren Faserverbundwerkstoffs können die Fasern unterschiedlich angeordnet sein. So können die Fasern beispielsweise eine zufällige oder eine ausgerichtete Anordnung aufweisen. Je nach Anwendungsgebiet können aber auch Anordnungen in Form eines Gewebes, einer Matte, eines Gewirkes, eines Geleges und/oder eines Geflechts bevorzugt sein. Für Anwendungen, die hohe Festigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul erfordern, sind Fasern, die parallel in eine Richtung angeordnet sind, am besten geeignet.

Die Fasern können erfindungsgemäß ohne jedwede Verknüpfung untereinander vorliegen. Es kann aber auch bevorzugt sein, wenn die Fasern miteinander verwebt vorliegen oder mittels eines Fadens als Gelege fixiert werden. Auch der Einsatz von Haftklebstoffen beziehungsweise Bindern, die eine Haftung der Fasern untereinander bereits vor Benetzung mit den erfindungsgemäßen Zweikomponentenmitteln bewirken, kann erfindungsgemäß bevorzugt sein.

Obwohl die Fasern prinzipiell ohne Vorbehandlung erfindungsgemäß verwendet werden können, hat sich eine spezielle Vorbehandlung als vorteilhaft erwiesen. Neben den oben bereits erwähnten Haftklebstoffen können die Fasern beispielsweise mit einer Schlichte belegt sein. Schichten, die gleichzeitig die Haftung der Matrix an den Fasern verbessern, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt (beispielsweise Beschichtung mit Epoxysilanen).

Erster erfindungswesentlicher Verfahrensschritt zu Herstellung des erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffs ist die Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels (im Fall eines Zweikomponentenmittels die Mischung der Komponenten A und B); das durch diese Maßnahme erzielte Produkt wird im folgenden als „resultierende Anwendungszubereitung“ bezeichnet.

Prinzipiell können die Bestandteile der resultierenden Anwendungszubereitung vor diesem Mischungsschritt in zwei oder mehr Komponenten formuliert vorliegen. Der Einsatz von zwei oder drei getrennt konfektionierten Komponenten ist erfindungsgemäß bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Zweikomponentenmittels, bestehend aus den Komponenten A und B.

Beispielsweise können die Komponenten des Mehrkomponentenmittels mit Pumpen aus Vorratsgefäßen gefördert und über einen Statikmischer oder einen dynamischen Mischer vermischt werden. Aber auch eine Mischung im Auslassbereich einer Mehrkammerkartusche, insbesondere einer 2-Kammerkartusche, ist erfindungsgemäß möglich.

Der Mischvorgang findet erfindungsgemäß unmittelbar vor der Anwendung statt. Unter „unmittelbar vor der

Anwendung“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass zwischen Mischung der Komponenten und Einbringen in die Form ein Zeitraum von weniger als 120 Minuten, vorzugsweise von 0,01 Sekunde bis 30 Minuten, insbesondere von 1 Sekunde bis 1 Minute liegt.

Als ersten wesentlichen Bestandteil enthält die Komponente A der erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponentenmittel mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen.

Als „Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung eignen sich insbesondere die für Klebstoffanwendungen bekannten difunktionellen Isocyanate (Diisocyanate), trifunktionellen Isocyanate (Triisocyanate) und/oder Polyisocyanate. Unter „Polyisocyanaten“ werden erfindungsgemäß Verbindungen verstanden, die mehr als drei Isocyanatgruppen aufweisen. Verbindungen mit zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen pro Molekül sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt. Es hat sich als besonders bevorzugt erwiesen, Gemische von Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen, wie beispielsweise Oligomerenmischungen, einzusetzen.

Neben den monomeren Di-, Tri- und/oder Polyisocyanaten zählen auch die oligomeren und/oder polymeren Di-, Tri- und/oder Polyisocyanate (reaktive Präpolymere) zu den erfindungsgemäß bevorzugten „Isocyanaten“. Unter einem „Oligomer“ wird erfindungsgemäß eine Verbindung mit weniger als 4 Wiederholungseinheiten verstanden. Dementsprechend wird unter einem „Polymer“ eine Verbindung mit 4 oder mehr Wiederholungseinheiten verstanden.

Beispiele für geeignete monomere Di-, Tri- oder Polyisocyanate sind 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'-, 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H12MDI), Allophanate des MDI, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkylendiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanato-ethylester, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan, Dimerfettsäurediisocyanat. Besonders geeignet sind aliphatische Isocyanate wie Hexamethylendiisocyanat, Undecan-, Dodecamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexan-2,3,3-Trimethyl-hexamethylen, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiisocyanat-, 1,3- oder 1,4-Tetramethylxylyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4-Dicyclohexylmethan-, Lysinesterdiisocyanat oder Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI). In dieser Gruppe können die aliphatischen Diisocyanate besonders bevorzugt sein. Weiterhin besonders bevorzugt sind die Derivate sowie Oligomeren des 2,2'-, 2,4- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats sowie die Isomeren des Toluylendiisocyanats, 1-Isocyanatomethyl-3-

isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan und Tetramethylxylylendiisocyanat.

Difunktionelle Isocyanate sind bevorzugt. Trifunktionelle Isocyanate können jedoch zumindest anteilig mit verwendet werden. Als trifunktionelle Isocyanate geeignet sind Isocyanate, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen hydroxyl- oder aminogruppenhaltigen Verbindungen entstehen. Zur Herstellung von Trimeren geeignete Isocyanate sind die bereits oben genannten Diisocyanate, wobei die Trimerisierungsprodukte von HDI, TMXDI oder IPDI besonders bevorzugt sind. Weiterhin erfindungsgemäß bevorzugt sind die polymeren Di-, Tri- oder Polyisocyanate, wie insbesondere das polymere MDI, sowie Mischungen von polymeren Di-, Tri- oder Polyisocyanaten mit monomeren Di-, Tri- oder Polyisocyanaten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen, die eine Polyesterstruktur und/oder Polyetherstruktur aufweisen. Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen, die eine Polyetherstruktur aufweisen, sind ganz besonders bevorzugt. Bevorzugte Beispiele sind Derivate von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetrahydrofuran. Die Epoxidklebstoffe, die mit in-situ im Rahmen der Vorhärtung gebildeten Polyurethanen auf Basis dieser Isocyanate ausgestattet sind, zeichnen sich durch eine besonders vorteilhafte Kombination aus Schlagzähigkeit und Formstabilität vor der Härtung aus.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen ein mittleres Molekulargewicht von kleiner 5000g/mol, insbesondere kleiner als 3000g/mol aufweisen. Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 150g/mol, insbesondere von mehr als 250g/mol sind ebenfalls bevorzugt.

Alle Angaben von Molekulargewichtsmitteln im Rahmen der vorliegenden Anmeldung verstehen sich als gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w), welches mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard bestimmt wird.

Verbindungen mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen mit einem Isocyanatäquivalenzgewicht von 80g/eq bis 2000g/eq, insbesondere von 125 g/eq bis zu 1000 g/eq haben sich hinsichtlich ihrer Reaktivität als erfindungsgemäß bevorzugt erwiesen.

Weiterhin kann es in einer speziellen Ausführungsform erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppe als Bestandteil der Komponente A im Wesentlichen nur verkappte Isocyanatgruppen aufweist. Die Isocyanatgruppen liegen im Wesentlichen in verkappter Form vor, wenn weniger als 10% der Isocyanatgruppen, vorzugsweise weniger als 5%, ganz besonders bevorzugt weniger als 1% der Isocyanatgruppen nicht verkappt sind. Dadurch ist gewährleistet, dass diese Verbindungen nach dem Mischen mit den Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt

aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweisen und gleichzeitig frei von Epoxygruppen sind, nicht spontan abreagieren, sondern erst beim Erwärmen nach dem Benetzen der Fasern reagieren.

Als „Verbindung mit zwei oder mehreren verkappten Isocyanat-Gruppen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung eignen sich die bereits oben beschriebenen Verbindungen, sofern sie mit entsprechenden thermisch abspaltbaren Verkappungsgruppen umgesetzt wurden.

Als thermisch abspaltbare Verkappungsgruppen werden vorzugsweise H-acide Verbindungen eingesetzt. Die H-aciden Verbindungen weisen vorzugsweise funktionelle Gruppen ausgewählt aus Hydroxygruppen, sekundären Aminogruppen sowie CH-aciden Gruppen auf. Besonders bevorzugte Verkappungsgruppen sind niedere aliphatische Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Octylalkohol, Monoether von Ethylenglykol und/oder Diethylenglykol, aromatische Hydroxy-Verbindungen wie Phenol, Alkylphenole oder (Alkyl)cresole, 3,5-Dimethylpyrazol, Phenol, sekundäre Amine, Butanoxim, Malonester und Acetoacetat sowie deren Derivate. Weiterhin können Oxime als Blockierungsmittel eingesetzt werden wie Acetonoxim, Methylethylketonoxim und ähnliche. Aus der Reihe der Lactam-Blockierungen sei insbesondere das ϵ -Caprolactam genannt; weiterhin kommen CH-acide β -Dicarbonylverbindungen wie Malonester als Blockierungsmittel in Frage. Der Fachmann weiß, welche Kombinationen aus verkappten Isocyanaten mit Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweisen und gleichzeitig frei von Epoxygruppen sind, verwendet werden müssen, um die gewünschte Reaktionstemperatur des Cyanat-basierten Härtungsmechanismus einzustellen.

Die mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen ist vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 70Gew.-%, insbesondere von 5 bis 50Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten.

Die Komponente A der erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponentenmittel enthält die Verbindung(en) mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen vorzugsweise gemeinsam mit einem oder mehreren Additiven. Unter einem „Additiv“ wird erfindungsgemäß ein weiterer Bestandteil verstanden, der gemeinsam mit der Isocyanatgruppen-haltigen Verbindung konfektioniert ist. Dabei spielt die Natur des weiteren Bestandteils erfindungsgemäß keine Rolle, d.h. das Additiv kann beispielsweise ein weiterer Wirkstoff, wie beispielsweise ein Härter oder ein Epoxidpräpolymer, ein reiner Füllstoff oder eine Verbindung sein, die die Lagerstabilität der Isocyanatverbindung verbessert oder bei der Anwendung die Feuchtigkeit bindet.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß wesentlich, dass die Komponente B des erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und

gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält.

Verbindungen sind erfindungsgemäß „frei von Epoxidgruppen“, wenn sie keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten. Im Rahmen der dieser Erfindung zugrunde liegenden Arbeiten hat sich herausgestellt, dass die Funktion der Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist, nicht von Epoxid-Präpolymeren übernommen werden kann, die weiterhin über eine entsprechende Anzahl von Hydroxygruppen verfügen. Durch die zusätzliche Anwesenheit der erfindungswesentlichen Verbindungen ist es erfindungsgemäß möglich, die Schlagzähigkeit sowie die Formstabilität des resultierenden Faserverbundwerkstoffs optimal einzustellen. Weiterhin ermöglicht die Anwesenheit der erfindungswesentlichen Komponenten eine Erhöhung des Widerstandes gegen Rissfortschritt und somit eine Verbesserung der Alterung unter Wechsellast.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen ausgewählt aus Hydroxygruppen und/oder Thiolgruppen aufweisen. Reaktive –OH-Gruppen sind erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt. Dementsprechend kann es bevorzugt sein, wenn die Komponente B mindestens ein Diol und/oder Polyol, vorzugsweise mindestens ein Polyol enthält.

Als Di- oder Polyole können die aus der Polyurethan-Technologie bekannten Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht bis 50000 g/mol ausgewählt werden. Sie können beispielsweise auf Basis von Polyethern, Polyestern, Polyolefinen, Polyacrylaten oder Polyamiden ausgewählt werden, wobei diese Polymere zusätzlich OH-Gruppen aufweisen müssen. Beispielsweise sind di- oder trifunktionelle Polyethylenpolyetherpolyole geeignet.

Geeignete Polyetherpolyole sind beispielsweise lineare oder verzweigte Polyether, die eine Mehrzahl von Etherbindungen aufweisen und die zumindest zwei Alkoholgruppen enthalten, vorzugsweise an den Kettenenden. Sie enthalten im Wesentlichen keine anderen funktionellen Gruppen als die OH-Gruppen. Solche Polyetherpolyole entstehen als Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemische davon mit aliphatischen Diolen, wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, den isomeren Butandiolen, wie 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol und 2,3-Butandiol, Pentandiolen und Hexandiolen, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, Polyglycerol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, oder aromatischen Diolen, wie 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Bisphenol A, Bisphenol F, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Weitere, im Rahmen der Erfindung geeignete Polyole entstehen durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (Poly-THF). Ferner sind auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole mit den Alkylenoxiden geeignet. Sie weisen dieselbe

Anzahl endständiger OH-Gruppen auf wie der Ausgangsalkohol.

Anstelle der oder zusammen mit den Polyetherpolyolen können auch Polyesterpolyole eingesetzt werden. Diese entstehen durch eine Polykondensationsreaktion eines mehrwertigen Alkohols mit beispielsweise 2 bis 15 C-Atomen und vorzugsweise 2 oder 3 OH-Gruppen mit einer oder mehreren Polycarbonsäuren, vorzugsweise solchen mit 2 bis 14 C-Atomen (einschließlich der C-Atome der Carboxylgruppen) und mit 2 bis 6 Carboxylgruppen. Dabei sind Dicarbonsäuren bevorzugt, die zusammen mit Diolen zu linearen Polyesterdiolen oder mit Triolen zu verzweigten Polyestertriolen führen. Umgekehrt lassen sich verzweigte Polyestertriole auch durch Umsetzung eines Diols mit einer Tricarbonsäure erhalten. Als Alkoholkomponente des Polyesterpolyols können beispielsweise verwendet werden: Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,4, 1,4-Cyclohexandimethanol, oder aromatischen Diolen, wie 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Bisphenol A, Bisphenol F, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise: Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Dodecylmaleinsäure, Octadecenylmaleinsäure, Fumarsäure, Akonitsäure, 1,2,4-Benzotricarbonsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure, Cyclohexan-1,2-Dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure und weitere. Anstelle der Carbonsäuren können auch deren Anhydride eingesetzt werden.

Wegen des für die erfindungsgemäße Anwendung besonders geeigneten Vernetzungsverhaltens ist es bevorzugt, Diisocyanate in Kombination mit trifunktionellen Polyolen und/oder aliphatischen Diolen einzusetzen. Polyethylenpolyetherpolyole und/oder Butandiole, insbesondere 1,4-Butandiol, können ganz besonders bevorzugte Vertreter der Gruppe der Di- oder Polyole sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist, eine Polyetherstruktur aufweist. Dies sind beispielsweise die entsprechenden Derivate von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und/oder Polytetrahydrofuran. Weiterhin hat sich die Gruppe der Alkyldiole, wie beispielsweise Butandiol und Hexandiol, als erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt erwiesen. Diese bevorzugten Poly- und Diolen haben einen besonders vorteilhaften Einfluss auf die Schlagzähigkeit der resultierenden Klebstoffe.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist, ein Molekulargewichtsmittel von weniger als 4000g/mol, vorzugsweise von weniger als 2000g/mol aufweist. Verbindungen, die mindestens zwei reaktive Gruppen ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweisen und ein mittleres

Molekulargewicht von mindestens 60g/mol, insbesondere mindestens 90g/mol sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Das Verhältnis von Isocyanat-Äquivalenzgewicht zu Hydroxyäquivalenzgewicht liegt erfindungsgemäß vorzugsweise im Bereich von 1 : 5 bis 1,5 : 1.

Die Komponente B der vorliegenden Erfindung enthält die Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 60Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 35Gew.-% jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung aus den Komponenten A und B.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, dass die Komponente B ein oder mehrere Diole und/oder Polyole in einer Menge von 0,5 bis 60Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 35Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthält.

Die Komponente B der erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponentenmittel enthält die Verbindung(en), die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweisen und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, vorzugsweise gemeinsam mit einem oder mehreren Additiven. Unter einem „Additiv“ wird erfindungsgemäß ein weiterer Bestandteil verstanden, der gemeinsam mit der OH-, SH- oder NH-Gruppen-haltigen Verbindung konfektioniert ist. Dabei spielt die Natur des weiteren Bestandteils erfindungsgemäß keine Rolle, d.h. das Additiv kann beispielsweise ein weiterer Wirkstoff, wie beispielsweise ein Härter oder ein Epoxidpräpolymer, ein reiner Füllstoff oder eine Verbindung sein, die die Lagerstabilität der Komponente B verbessert.

Als dritten wesentlichen Bestandteil enthält mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxidpräpolymer. Im Fall eines Zweikomponentenmittels kann es bevorzugt sein, wenn die Komponente A und/oder die Komponente B ein Epoxidpräpolymer enthält.

Die Epoxid-Präpolymere, im folgenden auch als „Epoxidharze“ bezeichnet, können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein.

Geeignete Epoxidharze werden beispielsweise ausgewählt aus Epoxidharzen vom Bisphenol-A-Typ, Epoxidharzen vom Bisphenol-S-Typ, Epoxidharzen vom Bisphenol-F-Typ, Epoxidharzen vom Phenol-Novolak-Typ, Epoxidharzen vom Cresol-Novolak-Typ, epoxidierten Produkten zahlreicher Dicyclopentadien-modifizierter Phenolharze, erhältlich durch Umsetzung von Dicyclopentadien mit zahlreichen Phenolen,

epoxidierte Produkte von 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenol, aromatische Epoxidharze wie Epoxidharze mit Naphthalin-Grundgerüst und Epoxidharze mit Fluoren-Grundgerüst, aliphatische Epoxidharze wie Neopentylglykoldiglycidylether und 1,6-Hexandiolglycidylether, alicyclische Epoxidharze wie 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat, und Epoxidharze mit einem Heteroring wie Triglycidylisocyanurat. Insbesondere umfassen die Epoxidharze zum Beispiel das Reaktionsprodukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin, das Reaktionsprodukt aus Phenol und Formaldehyd (Novolak-Harze) und Epichlorhydrin, Glycidyl Ester sowie das Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und p-Aminophenol.

Weitere Polyphenole, die durch Umsetzung mit Epichlorhydrin (oder Epibromhydrin) geeignete Epoxidharz-Präpolymere liefern, sind: Resorcin, 1,2-Dihydroxybenzol, Hydrochinon, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-dihydroxybenzophenon, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan und 1,5-hydroxynaphthalin.

Weitere geeignete Epoxid-Präpolymere sind Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Solche Polyglycidylether leiten sich ab von Polyalkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,4-Butylenglycol, Triethylenglycol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan.

Weitere bevorzugte Epoxidharze, die kommerziell erhältlich sind, umfassen insbesondere Octadecylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Glycidol, Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A (z.B. diejenigen, welche unter den Handelsbezeichnungen "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" und "Epon 1010" der Hexion Specialty Chemicals Inc., "DER-331", "DER-332", "DER-334", "DER-671", "DER-732" und "DER-736" der Dow Chemical Co. erhältlich sind), Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexen-carboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexencarboxylat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, Bis(2,3-epoxy-cyclopentyl)ether, aliphatisches, mit Polypropylenglycol modifiziertes Epoxid, Dipentendioxid, epoxidiertes Polybutadien (z.B. Kresol Produkte von Sartomer), Epoxidfunktionalität enthaltendes Siliconharz, flammhemmende Epoxidharze (z.B. "DER-580", ein bromiertes Epoxidharz vom Bisphenol-Typ, welches von Dow Chemical Co. erhältlich ist), 1,4-Butandiol-diglycidylether eines Phenolformaldehyd-Novolaks (z.B. "DEN-431" und "DEN-438" der Dow Chemical Co.), sowie Resorcin-diglycidylether (z.B. "Kopoxite" der Koppers Company Inc.), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat, 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-meta-dioxan, Vinylcyclohexenmonoxid, 1,2-Epoxyhexadecan, Alkylglycidylether wie z.B. C8-C10-Alkyl-glycidylether (z.B. "HELOXY Modifier 7" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), C12-C14-Alkyl-glycidylether (z.B. "HELOXY Modifier 8" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Butylglycidylether (z.B. "HELOXY Modifier 61" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Cresylglycidylether (z.B. "HELOXY Modifier 62" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), p-tert.-Butylphenyl-glycidylether (z.B. "HELOXY Modifier 65" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), polyfunktionelle Glycidylether wie z.B. Diglycidylether von 1,4-Butandiol (z.B. "HELOXY Modifier 67" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Diglycidylether von Neopentylglycol (z.B. "HELOXY Modifier 68" der

Hexion Specialty Chemicals Inc.), Diglycidylether von Cyclohexandimethanol (z.B. "HELOXY Modifier 107" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Trimethylolethan-triglycidylether (z.B. "HELOXY Modifier 44" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Trimethylolpropan-triglycidylether (z.B. "HELOXY Modifier 48" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Polyglycidylether eines aliphatischen Polyols (z.B. "HELOXY Modifier 84" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Polyglycoldiepoxyd (z.B. "HELOXY Modifier 32" der Hexion Specialty Chemicals Inc.), Bisphenol F-Epoxyde (z.B. "EPN-1138" oder "GY-281" der Huntsman Int. LLC), 9,9-Bis-4-(2,3-epoxypropoxy)-phenylfluorenol (z.B. "Epon 1079" der Hexion Specialty Chemicals Inc.).

Weitere bevorzugte kommerziell erhältliche Verbindungen sind z. B. ausgewählt aus Araldite™ 6010, Araldit™ GY-281™, Araldit™ ECN-1273, Araldit™ ECN-1280, Araldit™ MY-720, RD-2 von der Huntsman Int. LLC; DEN™ 432, DEN™ 438, DEN™ 485 von Dow Chemical Co., Epon™ 812, 826, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1002, 1031 etc. von Hexion Specialty Chemicals Inc. und HPT™ 1071, HPT™ 1079 ebenfalls von Hexion Specialty Chemicals Inc., als Novolak-Harze weiterhin beispielsweise Epi-Rez™ 5132 von Hexion Specialty Chemicals Inc., ESCN-001 von Sumitomo Chemical, Quatex 5010 von Dow Chemical Co., RE 305S von Nippon Kayaku, Epiclon™ N673 von DaiNipon Ink Chemistry oder Epicote™ 152 von Hexion Specialty Chemicals Inc.

Insbesondere die multifunktionellen Epoxidpräpolymere, wie beispielsweise die Novolak-Harze und die Derivate des Tetraphenylethans, haben sich als erfindungsgemäß bevorzugte Harze zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur und der damit verbundenen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erwiesen.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, Epoxydpräpolymere zu verwenden, die im Wesentlichen frei von Hydroxygruppen sind. Im Wesentlichen frei von Hydroxygruppen sind Epoxidpräpolymere, wenn sie ein Hydroxyäquivalenzgewicht von mindestens 4000g/eq aufweisen, wie beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung DER332 vertriebene Produkt.

Weiterhin können die folgenden Polyepoxide zumindest anteilig mit verwendet werden: Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Das Epoxid-Äquivalent geeigneter Polyepoxide kann zwischen 150 und 50000, vorzugsweise zwischen 170 und 5000, variieren. Beispielsweise ist ein Epoxidharz auf Basis Epichlorhydrin/Bisphenol-A geeignet, das ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 475 bis 550 g/eq bzw. einen Epoxidgruppen-Gehalt im Bereich von 1820 bis 2110 mmol/g aufweist. Der nach RPM 108-C bestimmte Erweichungspunkt liegt im Bereich von 75 bis 85°C.

Dabei können die erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponentenmittel mindestens ein Epoxid-

Präpolymer enthalten, das bei Raumtemperatur (22°C) flüssig ist. Dieses verringert die Viskosität der Vormischung und erleichtert daher das Einbringen der Vormischung in die Form.

Daher ist es bevorzugt, dass mindestens eine der Komponenten A oder B, vorzugsweise sowohl die Komponente A als auch die Komponente B, ein bei 22 °C flüssiges Epoxid-Präpolymer enthält.

Es kann aber auch bevorzugt sein, dass nur eine der Komponenten A oder B, vorzugsweise die Komponente B, ein bei 22 °C flüssiges Epoxid-Präpolymer enthält.

Als bei Raumtemperatur flüssige Epoxid-Präpolymere werden vorzugsweise Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Bisphenol A oder Bisphenol F eingesetzt. Die bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharze haben in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von etwa 150g/eq bis etwa 480 g/eq. Besonders bevorzugt ist ein Epoxid-Äquivalentgewichtsbereich von 182 g/eq bis 350 g/eq.

Jedoch kann es ebenfalls bevorzugt sein, dass mindestens eine der Komponenten A oder B, vorzugsweise zumindest die Komponente B, zusätzlich zu dem bei 22 °C flüssigen Epoxid-Präpolymer ein bei 22 °C festes oder halbfestes Epoxid-Präpolymer enthält. Dieses trägt dazu bei, dass die Formkörper nach der Vorhärtung die erforderliche Festigkeit aufweisen, und es reduziert die Klebrigkeit der Formkörper im Vergleich zu Formkörpern, die nur flüssige Epoxidharz-Präpolymere enthalten.

Die bei Raumtemperatur (22 °C) festen Epoxidharze sind ebenfalls aus Polyphenolen und Epichlorhydrin erhältlich. Besonders bevorzugt sind hier solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol F mit einem Schmelzpunkt zwischen 45°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 80°C. Von den flüssigen Epoxidharzen unterscheiden sich letztere im Wesentlichen durch ihr höheres Molekulargewicht, wodurch diese bei Raumtemperatur fest werden. Erfindungsgemäß haben die festen Epoxidharze ein Epoxid-Äquivalentgewicht von ≥ 400 g/eq. Besonders bevorzugt ist ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 450 g/eq bis etwa 900 g/eq. Halbfeste Epoxidharze liegen in ihren Eigenschaften bei 22 °C zwischen festen und flüssigen Epoxidharzen. Im Gegensatz zu flüssigen Epoxidharzen nehmen sie nicht innerhalb von 10 Minuten unter Einfluss der Schwerkraft die Form des Gefäßes an und bilden eine im Wesentlichen glatte Oberfläche, sondern sie sind unter Einfluss der Schwerkraft für mindestens 10 Minuten formstabil. Sie können jedoch durch manuell ausgeübten Druck verformt werden, ohne dass sie brechen oder nach Nachlassen des Drucks die alte Form wieder zumindest angenähert einnehmen. Halbfeste Epoxidharze sind also manuell leicht verformbar, aber nicht elastisch.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn nur die Komponente B ein Epoxidharz enthält, das heißt, dass die Komponenten A frei von Epoxidharzen formuliert ist. Zubereitungen sind erfindungsgemäß „frei von Epoxidharzen“ wenn sie weniger als 3Gew.-%,

vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% eines Epoxidharzes enthalten. Die derartigen Zusammensetzungen zeichnen sich insbesondere durch eine gesteigerte Lagerstabilität aus.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenmittel als weitere Epoxidpräpolymere auch Reaktivverdünner zum Einstellen des Fließverhaltens enthalten. Reaktive Verdünner im Sinne dieser Erfindung sind Epoxygruppen enthaltende, niederviskose Substanzen (Glycidylether oder Glycidylester) mit aliphatischer oder aromatischer Struktur. Typische Beispiele für Reaktivverdünner sind Mono-, Di- oder Triglycidylether von C₆- bis C₁₄-Monoalkoholen oder Alkylphenolen sowie die Monoglycidylether des Cashewnuss-Schalenöls, Diglycidylether des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylenglycols, Tripropylenglycols, Tetrapropylenglycols, Neopentylenglycols, 1,4-Butylenglycols, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethanol, Triglycidylether des Trimethylolpropan sowie die Glycidylester von C₆- bis C₂₄- Carbonsäuren oder deren Mischungen.

Die Mehrkomponentenmittel der vorliegenden Erfindung enthalten die Epoxidpräpolymere vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 90Gew.-%, insbesondere von 40 bis 80Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn bis zu 25Gew.-%, insbesondere 0 bis 10Gew.-% der in der resultierenden Anwendungszubereitung enthaltenen Epoxidpräpolymere Reaktivverdünner sind.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, dass die Epoxidpräpolymeren vollständig in Komponente B eingearbeitet werden. Alternativ kann es aber auch bevorzugt sein, wenn sowohl die Komponente A als auch die Komponente B Epoxidpräpolymere enthält. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn 10 bis 90% der gesamten Epoxidmasse in die Komponente A und die restlichen 90 bis 10% der gesamten Epoxidmasse in die Komponente B eingearbeitet werden.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erweisen, wenn die resultierende Anwendungszubereitung einen größeren Gewichtsanteil an Epoxidpräpolymeren aufweist als an den am Vorhärtungsmechanismus beteiligten Komponenten. Für andere Anwendungsgebiete kann aber auch ein umgekehrtes Mengenverhältnis (kleinerer Gewichtsanteil an Epoxidpräpolymeren als an den am Vorhärtungsmechanismus beteiligten Komponenten) bevorzugt sein.

Weiterhin ist es erfindungswesentlich, dass die resultierende Mischung einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält.

Unter der „resultierenden Mischung“ wird erfindungsgemäß das Komponentengemisch verstanden, dass in

der Form vorliegt, nachdem die resultierende Anwendungszubereitung eingebracht wurde. Sie setzt sich im wesentlichen zusammen aus den Bestandteilen der resultierenden Anwendungszubereitung, den Fasern sowie den weiteren Additiven, die in der Form vorgelegt wurden, wie beispielsweise latenten Härtern für Epoxidpräpolymere, Härtungsbeschleuniger für Epoxidpräpolymere, Füllstoffe, Trockenmittel oder Thixotrope.

Unter einem latenten (oder auch thermisch aktivierbaren) Härter werden erfindungsgemäß Verbindungen verstanden, die bei 22°C gemeinsam mit den Epoxidpräpolymeren gelagert werden können, ohne dass die Härtungsreaktion in nennenswertem Umfang einsetzt. Erst oberhalb von 80°C, vorzugsweise oberhalb von 100°C verändert sich die molekulare Struktur der latenten Härter, so dass derartige Verbindungen oberhalb dieser Temperatur als Härter wirken und die Polymerisationsreaktion der Epoxidpräpolymere starten und/oder beschleunigen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere. Im Fall der Zweikomponentenmittel ist es bevorzugt, wenn die Komponente A und/oder die Komponente B einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält. Es kann aber auch bevorzugt sein, den Härter für Epoxidpräpolymere als separate Komponente C zu formulieren.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung werden die Fasern gemeinsam mit mindestens einem latenten Härter für Epoxidpräpolymere in der Form vorgelegt. Dabei spielt es keine wesentliche Rolle, ob die Fasern mit dem latenten Härter für Epoxidpräpolymere beschichtet sind, oder ob dieser separat in die Form eingebracht wird. Im Rahmen dieser Ausführungsform kann mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels (vorzugsweise die Komponente A und/oder B eines Zweikomponentenmittels) zusätzlich einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthalten. Es kann aber auch bevorzugt sein, wenn die Komponenten des Mehrkomponentenmittels frei von latenten Härtern für Epoxidpräpolymere formuliert werden.

Die latenten Härter können beispielsweise ausgewählt werden aus den folgenden Verbindungen: Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härtungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanoguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate seien alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethyl-ethoxymethylbenzoguanamin genannt. Weiterhin können 3,3- Diaminodiphenylsulfon und 4,4- Diaminodiphenylsulfon sowie deren Derivate oder Ionische Flüssigkeiten (Imidazolium Salze), wie etwa Baxxodur[®] ECX-2450 als latente Härter verwendet werden. Weiterhin sind die unter den

Handelsbezeichnungen Ancamine[®] 2014, Ancamine[®] 2337, Adeka[®] EH-4357 und Adeka[®] EH-4360 erfindungsgemäß bevorzugt. Auch mikroverkapselte Systeme, wie sie unter der Handelsbezeichnung Novacure[®] von der Firma Asahi Denka vertrieben werden, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist Dicyandiamid geeignet.

Weiterhin sind phenolische Härter, wie sie beispielsweise von der Firma Hexion unter der Handelsbezeichnung Durite[®] (insbesondere Durite[®] SD 1713 und Durite[®] SC-1008) vertrieben werden, erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Härter bilden die Imidazole, die Anhydride sowie deren gemeinsame Addukte.

Bevorzugte Imidazole sind erfindungsgemäß die am N-Atom unsubstituierten Imidazole, wie beispielsweise 2-Phenyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol und Imidazol. Weitere erfindungsgemäß bevorzugte Imidazolkomponenten sind die Alkyl-substituierten Imidazole, N-substituierten Imidazole sowie deren Mischungen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Anhydride sind die cycloaliphatischen Anhydride, wie beispielsweise Pyromellithsäuredianhydrid, kommerziell erhältlich als PMDA von der Firma Aldrich. Weitere bevorzugte Anhydride sind Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (kommerziell erhältlich als MHPA von der Firma Lonza Inc. Intermediates and Actives), Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Nadicmethylanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Bisphenyldianhydride, Benzophenontetracarboxylsäuredianhydride sowie deren Mischungen.

Besonders bevorzugte Imidazol-Anhydrid-Addukte sind ein Komplex aus 1 Teil 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylsäureanhydrid und 4 Teilen 2-Phenyl-4-methylimidazol, sowie ein Komplex aus 1 Teil 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylsäuredianhydrid und 2 Teilen 2-Phenyl-4-methylimidazol. Die Addukte werden durch Lösung der Komponenten in einem geeigneten Lösemittel, wie beispielsweise Aceton, unter Einwirkung von Hitze erhalten. Nach der Abkühlung fällt das Produkt aus der Lösung aus.

Nadicmethylanhydrid ist ein erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugter anhydridischer Härter.

Zur Steigerung der Homogenität des Fasernverbundwerkstoffs hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der latente Härter für Epoxidpräpolymere, insbesondere wenn er in die Komponenten des Mehrkomponentenmittels eingearbeitet wird, bei Anwendungstemperatur flüssig ist oder in einem gelösten Zustand vorliegt. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass er beim Einbringen in die Form nicht von den Fasern aufgehoben und ausgefiltert wird.

Ein latenter Härter für Epoxidpräpolymere liegt erfindungsgemäß in einem „flüssigen“ Zustand vor, wenn er bei der jeweiligen Anwendungstemperatur zum Zeitpunkt des Einbringens in die dreidimensionale Form unter Normaldruck eine Viskosität von 0,001 Pa*s bis 10.000 Pa*s, insbesondere von 0,01 Pa*s bis 8.000

Pa*s aufweist (Messbedingungen: Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie (PP20), Scherrate 100/s, Schichtdicke des Materials 0,2mm). Es hat sich erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen, wenn der latente Härter für Epoxidpräpolymere bei einer Temperatur unterhalb von 85°C, vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 50°C, insbesondere bei einer Temperatur unterhalb von 30°C flüssig ist. Ferner ist es bevorzugt, wenn die resultierende Anwendungszubereitung bei einer Temperatur unterhalb von 85°C, vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 50°C, insbesondere bei einer Temperatur unterhalb von 30°C in die Form eingebracht wird.

Es hat sich erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn der latente Härter für Epoxidpräpolymere nicht in der Komponente A des Mehrkomponentenmittels enthalten ist, so dass eine unerwünschte Reaktion mit den Verbindungen mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen vermieden werden kann. Im Fall des Zweikomponentenmittels ist der latente Härter für Epoxidpräpolymere vorzugsweise in der Komponente B enthalten.

Die latenten Härter sind erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten. Falls der Härter in der Form vorgelegt wird, geschieht dies vorzugsweise in solchen Mengen, dass sich nach Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung in die Form ein entsprechender Gewichtsanteil einstellt.

Zusätzlich zu den vorgenannten Härtern können erfindungsgemäß katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Acryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzoldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C₁ bis C₁₂-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole. Weiterhin eignen sich Addukte von Aminoverbindungen an Epoxidharze als beschleunigende Zusätze zu den vorgenannten Härtern. Geeignete Aminoverbindungen sind tertiäre aliphatische, aromatische oder cyclische Amine. Geeignete Epoxyverbindungen sind beispielsweise Polyepoxide auf Basis von Glycidylethern des Bisphenols A oder F oder des Resorcins. Konkrete Beispiele für solche Addukte sind Addukte von tertiären Aminen wie 2-Dimethylaminoethanol, N-substituierte Piperazine, N-substituierte Homopiperazine, N-substituierte Aminophenole an Di- oder Polyglycidylether des Bisphenols A oder F oder des Resorcins.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, aber nicht zwingend erforderlich, dass mindestens eine der Komponenten A und B, vorzugsweise die Komponente B, zusätzlich einen derartigen Härtungsbeschleuniger für Epoxid-Präpolymere enthält, insbesondere Addukte von Aminoverbindungen an

Epoxidharze oder Derivate des Harnstoffs, wie beispielsweise Fenuron.

Die Härtungsbeschleuniger für Epoxidpräpolymere sind erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten. Dabei kann es weiterhin bevorzugt sein, wenn der Härtungsbeschleuniger gemeinsam mit dem latenten Härter in einer separaten Komponente C formuliert wird.

Es kann aber auch bevorzugt sein, die Härtungsbeschleuniger gemeinsam mit den Fasern in der Form vorzulegen. Falls der Härtungsbeschleuniger in der Form vorgelegt wird, geschieht dies vorzugsweise in solchen Mengen, dass sich nach Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung in die Form ein entsprechender Gewichtsanteil einstellt.

Zur Beschleunigung der Vorhärtung der vereinigten Vormischungen unter Polyurethanbildung ist es bevorzugt, dass mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels (vorzugsweise nicht die Komponente A) zusätzlich einen Härtungskatalysator für Isocyanate enthält. Beispielsweise sind hierfür Dialkylzinn-Dicarboxylate geeignet, wie beispielsweise Dibutylzinn-Dicarboxylate. Die Carboxylat-Gruppen können ausgewählt werden aus solchen mit insgesamt (also einschließlich der Carboxylgruppe) 2 bis 18 C-Atomen. Als Carbonsäuren zur Bildung der Carboxylate geeignet sind beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Insbesondere ist Dibutylzinn-Dilaurat geeignet. Des Weiteren können metallorganische Verbindungen auf Basis Bismuth und Zink wie z. B. Bismuth-Zink-Neodecanoat oder aber rein organische Beschleuniger wie Dimethylbenzylamin oder Diazabicyclooctan verwendet werden. Weiterhin kann es bevorzugt sein, Härtungskatalysatoren für Isocyanate zu verwenden, deren Aktivität gegenüber dem freien Katalysator retardiert ist, das heißt deren Aktivität beispielsweise durch Wärmeeinwirkung stark zunimmt. Ein Beispiel für derartige Härtungskatalysatoren sind thermisch dekomplexierende Metallchelate. Eine Ausführungsform ist zum Beispiel, das mit Pentan-2,4-dion versetzte Zirkonchelate K-Kat A209 der Firma King Industries.

Derartige Härtungskatalysatoren für Isocyanate sind erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0,02-0,5Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten. Im Fall der Zweikomponentenmittel hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Härtungskatalysatoren für Isocyanate in Komponente B enthalten sind.

Weiterhin hat es sich als erfindungsgemäß vorteilhaft erwiesen, wenn die Komponenten des Mehrkomponentenmittels frei von thermisch aktivierbaren Treibmitteln konfektioniert sind. Die Komponenten sind erfindungsgemäß „frei von thermisch aktivierbaren Treibmitteln“, wenn ihnen weniger als 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0Gew.-%, eines thermisch aktivierbaren Treibmittels zugesetzt wurden, jeweils bezogen auf

die resultierende Anwendungszubereitung. Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn auch die resultierende Mischung und der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff frei von thermisch aktivierbaren Treibmitteln sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens einen Schlagzähigkeits-Verbesserer (englisch: „toughener“). Im Fall der erfindungsgemäßen Zweikomponentenmittel enthält vorzugsweise die Komponente A und/oder die Komponente B einen Schlagzähigkeits-Verbesserer. Derartige Schlagzähigkeits-Verbesserer verbessern das Bruchverhalten der erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffe und sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Epoxid-Klebstoffe bekannt. Beispielsweise können sie ausgewählt sein aus: thermoplastischen Isocyanaten oder Polyurethanen, Kautschuk-Partikeln, insbesondere solchen mit Kern-Schale-Struktur, und Block-Copolymeren, insbesondere solchen, die einen ersten Polymerblock mit einer Glasübergangstemperatur von unterhalb 15 °C und einen zweiten Polymerblock mit einer Glasübergangstemperatur von oberhalb 25 °C enthalten. Derartige Block-Copolymere sind vorzugsweise ausgewählt aus solchen, bei denen ein erster Polymerblock ausgewählt ist aus einem Polybutadien- oder Polyisoprenblock und ein zweiter Polymerblock ausgewählt ist aus einem Polystyrol- oder einem Polymethylmethacrylat-Block. Spezielle Beispiele hierfür sind Block-Copolymere mit folgendem Blockaufbau: Styrol-Butadien-(Meth)Acrylat, Styrol-Butadien-(Meth)Acrylsäureester, Ethylen-(Meth)Acrylsäureester-Glycidyl(meth)acrylsäureester, Ethylen-(Meth)Acrylsäureester-Maleinsäureanhydrid, Methylmethacrylat-Butylacrylat-Methylmethacrylat.

Erfindungsgemäß bevorzugte „toughener“ sind weiterhin Kautschuk-Partikel mit Kern-Schale-Struktur, die einen Kern aus einem Polymermaterial mit einer Glasübergangstemperatur von unterhalb 0 °C und eine Hülle aus einem Polymermaterial mit einer Glasübergangstemperatur von oberhalb 25 °C aufweisen. Besonders geeignete Kautschuk-Partikel mit Kern-Schale-Struktur können einen Kern aus einem Dien-Homopolymer, einem Dien-Copolymer oder einem Polysiloxan-Elastomer und/oder eine Schale aus einem Alkyl(meth)acrylat-Homopolymer oder -Copolymer aufweisen.

Beispielsweise kann der Kern dieser Kern-Schale-Partikel ein Dienhomopolymer oder Copolymer enthalten, das ausgewählt sein kann aus einem Homopolymer von Butadien oder Isopren, einem Copolymer von Butadien oder Isopren mit einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise vinylaromatische Monomere, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylaten oder ähnlichen Monomeren. Das Polymer oder Copolymer der Schale kann als Monomere beispielsweise enthalten: (Meth)acrylate, wie insbesondere Methylmethacrylat, vinylaromatische Monomere (beispielsweise Styrol), Vinylcyanide (beispielsweise Acrylnitril), ungesättigte Säuren oder Anhydride (beispielsweise Acrylsäure), (Meth)acrylamide und ähnliche Monomere, die zu Polymeren mit einer geeigneten hohen Glasktemperatur führen.

Das Polymer oder Copolymer der Schale kann Säuregruppen aufweisen, die durch Metallcarboxylat-Bildung

vernetzen können, beispielsweise durch Salzbildung mit zweiwertigen Metallkationen. Weiterhin kann das Polymer oder Copolymer der Schale covalent vernetzt sein, indem man Monomere einsetzt, die zwei oder mehr Doppelbindungen pro Molekül aufweisen.

Als Kern können andere kautschukartige Polymere verwendet werden, wie beispielsweise Polybutylacrylat oder Polysiloxanelastomere, wie beispielsweise Polydimethylsiloxan, insbesondere vernetztes Polydimethylsiloxan.

Typischerweise sind diese Kern-Schale-Partikel so aufgebaut, dass der Kern 50 bis 95 Gew.-% des Kern-Schale-Partikels und die Schale 5 bis 50 Gew.-% dieses Partikels ausmachen.

Vorzugsweise sind diese Kautschukpartikel relativ klein. Beispielsweise kann die durchschnittliche Teilchengröße (wie beispielsweise durch Lichtstreuungsmethoden bestimmbar) im Bereich von etwa 0,03 bis etwa 2 µm, insbesondere im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1 µm liegen. Kleinere Kern-Schale-Partikel können jedoch ebenfalls verwendet werden, beispielsweise solche, deren mittlerer Durchmesser kleiner als etwa 500 nm, insbesondere kleiner als etwa 200 nm ist. Beispielsweise kann die durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von etwa 25 bis etwa 200 nm liegen.

Die Herstellung derartiger Kern-Schale-Partikel ist im Stand der Technik bekannt, wie beispielsweise in WO 2007/025007 auf Seite 6, Zeilen 16 bis 21 angegeben ist. Kommerzielle Bezugsquellen derartiger Kern-Schale-Partikel werden in diesem Dokument im letzten Absatz der Seite 6 bis zum ersten Absatz der Seite 7 aufgeführt. Auf diese Bezugsquellen wird hiermit verwiesen. Weiterhin wird auf Herstellverfahren für solche Partikel verwiesen, die in dem genannten Dokument von Seite 7, 2. Absatz bis Seite 8, 1. Absatz beschrieben sind. Für nähere Informationen zu geeigneten Kern-Schale-Partikel wird ebenfalls auf das genannte Dokument WO 2007/025007 verwiesen, das von Seite 8, Zeilen 15 bis Seite 13, Zeile 15 ausführliche Informationen hierzu enthält.

Dieselbe Funktion wie die vorstehend genannten Kautschuk-Partikel mit Kern-Schale-Struktur können anorganische Partikel übernehmen, die eine Hülle aus organischen Polymeren aufweisen.

In dieser Ausführungsform enthält das erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponentenmittel vorzugsweise anorganische Partikel, die eine Hülle aus organischen Polymeren aufweisen, wobei die organischen Polymere ausgewählt sind aus Homo- oder Copolymeren von Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester und zu mindestens 30 Gew.-% aus einpolymersiertem Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester bestehen.

Die Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester stellen vorzugsweise Methyl- und/oder Ethylester dar, wobei besonders bevorzugt mindestens ein Anteil der Ester als Methylester vorliegt. Zusätzlich können die Polymere auch unveresterte Acryl- und/oder Methacrylsäure enthalten, was die Anbindung der organischen

Polymere an die Oberfläche der anorganischen Partikel verbessern kann. Daher ist es in diesem Fall besonders bevorzugt, wenn die Monomereinheiten aus unveresterter Acryl- und/oder Methacrylsäure (nahe) an demjenigen Ende der Polymerkette liegen, das sich an die Oberfläche der anorganischen Partikel bindet.

Dabei ist es bevorzugt, dass die organischen Polymere zu mindestens 80 Gew.-% aus Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester bestehen. Insbesondere können sie zu 90 Gew.-%, 95 Gew.-% oder vollständig hieraus bestehen. Sofern die organischen Polymere andere Monomere als diese Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester bzw. unveresterte Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure enthalten, sind diese vorzugsweise ausgewählt aus Comonomeren, die Epoxy- Hydroxy- und/oder Carboxyl-Gruppen aufweisen.

Die organischen Polymere der Hülle sind vorzugsweise unvernetzt oder so schwach vernetzt, dass nicht mehr als 5 % an Monomer-Einheiten einer Kette mit Monomer-Einheiten einer anderen Kette vernetzt sind. Dabei kann es vorteilhaft sein, dass die Polymere in der Nähe der Oberfläche der anorganischen Partikel stärker vernetzt sind als weiter außen in der Hülle. Insbesondere ist die Hülle vorzugsweise so aufgebaut, dass mindestens 80 %, insbesondere mindestens 90 % und besonders bevorzugt mindestens 95 % der Polymerketten mit einem Ende an die Oberfläche der anorganischen Partikel angebunden sind.

Die anorganischen Partikel weisen vor dem Aufbringen der Hülle aus organischen Polymeren vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 1000, insbesondere im Bereich von 5 bis 30 nm auf. Bekanntermaßen ist die Teilchengröße durch Lichtstreuungsmethoden sowie elektronenmikroskopisch bestimmbar.

Die Hülle aus organischen Polymeren weist eine geringere Dichte auf als die anorganischen Partikel selbst. Vorzugsweise hat die Hülle aus organischen Polymeren eine solche Dicke, dass das Gewichtsverhältnis des anorganischen Kerns zur Hülle aus organischen Polymeren im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise im Bereich von 3 : 2 bis 1 : 3 liegt. Dies ist durch die Wahl der Reaktionsbedingungen beim Aufwachsen der Hülle aus organischen Polymeren auf die anorganischen Partikel steuerbar.

Allgemein können die anorganischen Partikel ausgewählt sein aus Metallen, Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Sulfaten und Phosphaten. Dabei können auch Mischformen aus Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten, wie beispielsweise basische Carbonate oder basische Oxide vorliegen. Wählt man anorganische Partikel aus Metallen, so kommen vorzugsweise Eisen, Cobalt, Nickel oder Legierungen in Betracht, die zumindest 50 Gew.-% aus einem dieser Metalle bestehen. Oxide, Hydroxide oder Mischformen hiervon sind vorzugsweise ausgewählt aus solchen von Silicium, Cer, Cobalt, Chrom, Nickel, Zink, Titan, Eisen, Yttrium, Zirkonium und/oder Aluminium. Auch hiervon sind Mischformen möglich, wie beispielsweise Partikel aus Alumosilikaten oder aus silikatischen Gläsern. Besonders bevorzugt sind Zinkoxid, Aluminiumoxide oder -hydroxide sowie SiO_2 bzw. die als „Kieselsäure“ oder angelsächsisch als „silica“ bezeichneten Oxidformen des Siliciums. Weiterhin können die anorganischen Partikel aus Carbonaten, wie beispielsweise Calciumcarbonat, oder aus Sulfaten, wie beispielsweise Bariumsulfat,

bestehen. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass Partikel mit unterschiedlich zusammengesetzten anorganischen Kernen nebeneinander vorliegen.

Zur Herstellung der anorganischen Partikel, die eine Hülle aus organischen Polymeren aufweisen, kann man beispielsweise so verfahren, wie es in der WO 2004/111136 A1 am Beispiel der Belegung von Zinkoxid mit Alkylenethercarbonsäuren beschrieben ist. Gemäß dieser Verfahrensweise suspendiert man die unbehandelten anorganischen Partikel in einem unpolaren oder wenig polaren Lösungsmittel, gibt danach monomere oder präpolymere Bestandteile der Hülle zu, entfernt das Lösungsmittel und startet die Polymerisation, beispielsweise radikalisch oder fotochemisch. Weiterhin kann man analog der in EP 1 469 020 A1 beschriebenen Herstellungsweise verfahren, wobei man als organische Beschichtungskomponente für die Partikel Monomere oder Prepolymere des Hüllmaterials einsetzt. Weiterhin ist eine Herstellung der umhüllten Partikel durch „atom transfer radical polymerization“ möglich, wie es beispielhaft für die Polymerisation von n-Butylacrylat auf Kieselsäure-Nanopartikel beschrieben wurde in: G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleux, J.-P. Vairon: „Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate from Silica Nanoparticles“, J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 4294-4301 (2001).

Weiterhin kann auf Herstellverfahren zurückgegriffen werden, wie sie in der WO 2006/053640 beschrieben sind. Für die vorliegende Erfindung sind dabei anorganische Kerne auszuwählen, wie sie in WO 2006/053640 von Seite 5, Zeile 24, bis Seite 7, Zeile 15, mit ihren Herstellverfahren beschrieben sind. Die Beschichtung dieser Kerne erfolgt analog wie in diesem Dokument von S. 10, Zeile 22, bis S 15, Zeile 7 beschrieben. Dabei kann auch dem Vorschlag dieses Dokuments gefolgt werden (Seite 15, Zeilen 9 bis 24), die anorganischen Kerne vor der Aufpolymerisation des Mantels einer Vorbehandlung zu unterziehen. Hierzu heißt es an der genannten Stelle:

„Insbesondere beim Einsatz anorganischer Kerne kann es auch bevorzugt sein, dass der Kern vor der Aufpolymerisation des Mantels einer Vorbehandlung unterzogen wird, die ein Anbinden des Mantels ermöglicht. Dies kann üblicherweise in einer chemischen Funktionalisierung der Partikeloberfläche bestehen, wie sie für die verschiedensten anorganischen Materialien aus der Literatur bekannt ist. Insbesondere bevorzugt kann es dabei sein, auf der Oberfläche solche chemischen Funktionen zu anzubringen, die als reaktives Kettenende eine Aufpfropfung der Mantelpolymere ermöglichen. Hier sind als Beispiele insbesondere endständige Doppelbindungen, Epoxy-Funktionen, sowie polykondensierbare Gruppen zu nennen. Die Funktionalisierung von Hydroxygruppen-tragenden Oberflächen mit Polymeren ist beispielsweise aus EP-A-337 144 bekannt“.

Erfindungsgemäß enthält die Masse als zusätzliche Komponente e) mindestens ein Block-Copolymer. Dieses wird vorzugsweise ausgewählt aus solchen, die einen ersten Polymerblock mit einer Glasübergangstemperatur von unterhalb 15°C, insbesondere von unterhalb 0°C, und einen zweiten Polymerblock mit einer Glasübergangstemperatur von oberhalb 25°C, insbesondere von oberhalb 50°C

enthalten. Weiterhin sind solche Block-Copolymere geeignet, die ausgewählt sind aus solchen, bei denen ein erster Polymerblock ausgewählt ist aus einem Polybutadien- oder Polyisoprenblock und ein zweiter Polymerblock ausgewählt ist aus einem Polystyrol- oder einem Polymethylmethacrylat-Block.

Beispielsweise wird das Block-Copolymer (e) ausgewählt aus Copolymeren mit folgendem Blockaufbau: Styrol-Butadien-(Meth)Acrylat, Styrol-Butadien-(Meth)Acrylsäureester, Ethylen-(Meth)Acrylsäureester-Glycidyl(meth)acrylsäureester, Ethylen-(Meth)Acrylsäureester-Maleinsäureanhydrid, (Meth)Acrylsäureester-Butylacrylat-(Meth)Acrylsäureester, vorzugsweise Methylmethacrylat-Butylacrylat-Methylmethacrylat

Die vorstehend genannten Block-Copolymere entsprechen denjenigen, die auch im Rahmen der bereits zitierten WO 2007/025007 eingesetzt werden können. Nähere Ausführungen hierzu und weitere auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Block-Copolymere können diesem Dokument von S. 25, Z. 21 bis S. 26, Z. 9 entnommen werden. Dort finden sich auch Querverweise auf Dokumente, in denen die Herstellung solcher Block-Copolymere beschrieben ist.

Vorstehend wird die Zusammensetzung dieser Block-Copolymere dadurch definiert, dass für jeden Block die Monomer-Einheit angegeben ist. Dies ist so zu verstehen, dass das Block-Copolymer jeweils Polymerblöcke aus den genannten Monomeren enthält. Dabei können bei den einzelnen Polymerblöcken bis zu 20 mol/% der genannten Monomere durch andere Co-Monomere ersetzt werden. Insbesondere gilt dies für Blöcke aus Poly-Methylmethacrylat.

Die genannten Block-Copolymere verbessern die Schlagzähigkeit der ausgehärteten erfindungsgemäßen Massen, insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 0°C.

Es hat sich erfindungsgemäß erwiesen, dass die Schlagzähigkeit des resultierenden Faserverbundwerkstoffs weiter verbessert werden kann, wenn der Schlagzähigkeits-Verbesserer gemeinsam mit den Epoxidpräpolymeren in einer Komponente formuliert ist, insbesondere in Komponente B im Fall der erfindungsgemäß eingesetzten Zweikomponentenmittel.

Die Schlagzähigkeits-Verbesserer sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50Gew.-%, insbesondere von 5 bis 20Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten.

Weiterhin hat es sich als erfindungsgemäß vorteilhaft erwiesen, wenn die resultierende Anwendungszubereitung frei von festen Partikeln formuliert ist. Die resultierende Anwendungszubereitung ist erfindungsgemäß „frei von festen Partikeln“, wenn den Komponenten des Mehrkomponentenmittels weniger als 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0Gew.-%, eines festen Partikels zugesetzt wurde, jeweils bezogen auf die gesamte resultierende Anwendungszubereitung.

Unter „festen Partikeln“ werden erfindungsgemäß alle Bestandteile verstanden, die bei der Anwendungstemperatur zum Zeitpunkt des Einbringens in die Form unter Normaldruck fest sind. Insbesondere sind solche Partikel erfindungsgemäß unerwünscht, die eine mittlere Teilchengröße oberhalb von 200nm aufweisen. Es hat sich erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen, wenn die resultierende Anwendungszubereitung keine Partikel enthält, die bei einer Temperatur unterhalb von 85°C, vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 50°C, insbesondere bei einer Temperatur unterhalb von 30°C fest sind.

Die mittlere Teilchengröße (D 50 Volumenmittel) der festen Partikel kann nach üblichen Verfahren bestimmt werden, beispielsweise durch Lichtstreuung. Das D 50 Volumenmittel ist derjenige Punkt in der Teilchengrößenverteilung, bei dem 50 Vol.-% der Teilchen einen kleineren und 50 Vol.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser aufweisen.

Zu diesen Partikeln können beispielsweise Füllstoffe, Thixotrope und/oder Trockenmittel zählen.

In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann es jedoch bevorzugt sein, wenn die resultierende Anwendungszubereitung mindestens einen Füllstoff und/oder ein Thixotrop und/oder ein Trockenmittel mit einer mittleren Teilchengröße kleiner 150nm, insbesondere kleiner als 50nm, ganz besonders kleiner als 20nm enthält.

In der Regel sind die bekannten Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlene oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Talkum, Kaoline, Schwerspat sowie insbesondere silikatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Bentonite, Chlorit erfindungsgemäß bevorzugt. Vorzugsweise können Glimmer-haltige Füllstoffe mit verwendet werden, ganz besonders bevorzugt ist hier ein so genannter 2- Komponentenfüllstoff aus Muskovit-Glimmer und Quarz mit niedrigem Schwermetallgehalt.

Zur Gewichtsreduzierung kann das Stoffgemisch zusätzlich zu den vorgenannten „normalen“ Füllstoffen so genannte Leichtfüllstoffe enthalten. Leichtfüllstoffe zeichnen sich erfindungsgemäß dadurch aus, dass sie eine geringere Dichte aufweisen als die Zubereitung in die sie eingearbeitet werden, und somit deren Zugabe die Dichte der Zubereitung reduziert. Derartige Leichtfüllstoffe können ausgewählt werden aus der Gruppe der Metallhohlkugeln wie z. B. Stahlhohlkugeln, Glashohlkugeln, Flugasche (Fillite), Kunststoffhohlkugeln auf der Basis von Phenolharzen, Epoxidharzen oder Polyestern, expandierte Microhohlkugeln mit Wandmaterial aus (Meth)acrylsäureester-Copolymeren, Polystyrol, Styrol(meth)acrylat-Copolymeren sowie insbesondere aus Polyvinylidenchlorid sowie Copolymeren des Vinylidenchlorids mit Acrylnitril und/oder (Meth)acrylsäureestern, keramische Hohlkugeln oder organische Leichtfüllstoffe natürlichen Ursprungs wie gemahlene Nusschalen, beispielsweise die Schalen von Cashewnüssen, Kokosnüssen oder Erdnusschalen sowie Korkmehl oder Kokspulver. Besonders bevorzugt werden dabei solche Leichtfüllstoffe auf der Basis von Mikrohohlkugeln, die in der ausgehärteten Formkörpermatrix eine hohe Druckfestigkeit des

Formkörpers gewährleisten. Weiterhin kommen Kohlenstoffnanoröhrchen als geeignete Füllstoffe in Frage.

Die Füllstoffe (normale Füllstoffe und Leichtfüllstoffe gemeinsam) mit einer mittleren Teilchengröße kleiner 150 nm sind in den resultierenden Anwendungszubereitungen vorzugsweise in Mengen von 0 bis 30Gew.-%, insbesondere von 1 bis 20Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten.

Wenn mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels partikuläre Trockenmittel enthält, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn diese partikulären Trockenmittel eine mittlere Teilchengröße kleiner 150nm aufweisen. Im Fall des erfindungsgemäß eingesetzten Zweikomponentenmittels ist es vorteilhaft, wenn die Komponente A und/oder die Komponente B mindestens ein Trockenmittel mit einer mittleren Teilchengröße kleiner 150nm enthält. Unter „Trockenmittel“ werden erfindungsgemäß Verbindungen verstanden, die in der Lage sind Flüssigkeiten, vorzugsweise Wasser, zu binden. Erfindungsgemäß bevorzugte Vertreter dieser Stoffklasse sind Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Zeolithe.

Es kann erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, wenn das Trockenmittel mit einer mittleren Teilchengröße kleiner 150nm in der Komponente A konfektioniert ist. Auf diese Weise wird eine Zersetzung der Isocyanatgruppen durch CO₂-Abspaltung bei Anwesenheit von Wasser vermieden und die resultierenden Verklebungen weisen weniger unbeabsichtigte Gaseinschlüsse auf.

Das Trockenmittel mit einer mittleren Teilchengröße kleiner 150nm ist in der resultierenden Anwendungszubereitung vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten.

In einer weiteren Ausgestaltungsform hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein Thixotrop mit einer mittleren Teilchengröße kleiner 150nm, wie beispielsweise pyrogene Kieselsäure und/oder Pulp-Fasern, enthalten. Durch die Zugabe des Thixotrops wird die Standfestigkeit der Formulierungen erhöht. So hat es sich beispielsweise als vorteilhaft erwiesen, mittels der gezielten Zugabe von Thixotropen die Viskositäten der Komponenten des Mehrkomponentenmittels aneinander anzugleichen. Dabei kann das Thixotrop im Fall des erfindungsgemäß eingesetzten Zweikomponentenmittels in der Komponente A und/oder der Komponente B enthalten sein. Es kann bevorzugt sein, wenn sowohl die Komponente A als auch die Komponente B ein Thixotrop enthält.

Das Thixotrop mit einer mittleren Teilchengröße kleiner 150nm ist in der resultierenden Anwendungszubereitung vorzugsweise in Mengen von 0 bis 8Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 4Gew.-%, jeweils bezogen auf die resultierende Anwendungszubereitung, enthalten.

Insbesondere wenn die resultierende Anwendungszubereitung frei von festen Partikeln formuliert ist, kann es

erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn feste Partikel gemeinsam mit den Fasern in der Form vorgelegt werden. Dabei können die Fasern prinzipiell mit den Partikeln belegt sein; diese können aber auch separat in der Form vorgelegt werden.

Die in der Form vorgelegten Partikel können den oben genannten Stoffklassen entstammen. Allerdings kann in dieser Ausführungsform auf den Einsatz von Nano-skalierten Partikeln verzichtet werden, und herkömmliche Materialien mit gängigen mittleren Teilchengrößen zum Einsatz kommen, wie beispielsweise Partikel bis zu einer mittleren Teilchengröße von bis zu 200µm, insbesondere von bis zu 100 µm.

Alternativ zu den partikulären Trockenmitteln können vorzugsweise auch in den Komponenten gelöste Trockenmittel zum Einsatz kommen. Dies sind vorzugsweise spezielle Silane, wie beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung Dynasylan® VTMO von der Firma Evonik angeboten wird, oder auch 3-(Glycidoxypropyl)trimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung Dynasylan® GLYMO ebenfalls von der Firma Evonik vertrieben wird.

Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponentenmittel gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie beispielsweise Weichmacher, Rheologie-Hilfsmittel, interne Trennmittel, Netzmittel, Haftvermittler, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten. Je nach Anforderungsprofil in Bezug auf Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, die geforderte Versteifungswirkung sowie den klebenden Verbund zu den Substraten können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren.

Zweiter erfindungswesentlicher Verfahrensschritt zu Herstellung des erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffs ist die Einbringung der aus Schritt a) resultierenden Anwendungszubereitung in eine Form, in der Fasern und gegebenenfalls weitere Additive enthalten sind.

Dabei ist der Begriff „Form“ weit gefasst. So kann die Form vollständig aus starren Materialien, wie beispielsweise Metallen und/oder verstärkten Kunststoffen, gebildet werden.

Die Form kann aber auch zumindest einseitig flexibel ausgestaltet sein. So kann beispielsweise eine Hälfte der Form durch eine Folienschicht gebildet werden, die an den Rändern Gas-dicht mit der unteren Form verbunden wird und während der Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung durch Vakuum an die zweite Halbform herangepresst wird. Durch den entstehenden Unterdruck fließt die resultierende Anwendungszubereitung zwischen die Schichten der Form und durchtränkt die Fasern.

Das Einbringen der resultierenden Anwendungszubereitung kann prinzipiell auf vielerlei Arten bewirkt werden. Vorzugsweise erfolgt das Einbringen der resultierenden Anwendungszubereitung durch Anlegen eines Vakuums an die Form oder durch Einleitung der Komponenten unter Druck. Im Fall der Einleitung unter

Druck muss die Form vollständig aus Materialien gefertigt sein, die dieser Druckbelastung ohne Deformation Stand halten.

Für den Fall, dass die in der Form vorgelegten Fasern für die resultierende Anwendungszubereitung nicht ausreichend durchlässig sind, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Faserschicht mit einer Fließhilfe zu bedecken. Weiterhin ist es vorteilhaft, zwischen Fließhilfe und Fasern eine permeable Trennschicht vorzusehen, die das zerstörungsfreie Entfernen der Fließhilfe von dem Faserverbundwerkstoff ermöglicht.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Alternative zur Verbesserung des Fließverhaltens der resultierenden Anwendungszubereitung durch die Fasern ist das Einbringen von Kanälen in die Faseranordnung. Dies kann beispielsweise durch eine entsprechende Anordnung der losen Fasern, gezielte Nähetechniken oder das Einbringen von Wirtvliesen zwischen den Fasern erfolgen.

Beispiele für derartige Verfahren sind die so genannte Infusionstechnologie sowie die Injektionstechnologie.

Die Fasern werden erfindungsgemäß bevorzugt in einer derartigen Menge vorgelegt, dass ihr Volumenanteil im fertig gestellten Faserverbundwerkstoff 30 bis 60 Vol.-% beträgt.

Es hat sich als erfindungsgemäß bevorzugt erwiesen, wenn die resultierende Anwendungszubereitung zum Zeitpunkt des Einbringens in die Form flüssig ist.

Eine Zubereitung wird erfindungsgemäß als „flüssig“ bezeichnet, wenn sie bei der jeweiligen Anwendungstemperatur zum Zeitpunkt des Einbringens in die dreidimensionale Form unter Normaldruck eine Viskosität von kleiner 20.000mPas, vorzugsweise kleiner als 10.000mPas aufweist (Messbedingungen: Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie (PP20), Scherrate 100/s, Schichtdicke des Materials 0,2mm). Es hat sich erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen, wenn die Zubereitung bei einer Temperatur unterhalb von 85°C, vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 50°C, insbesondere bei einer Temperatur unterhalb von 30°C flüssig ist. Ferner ist es bevorzugt, wenn die flüssige Zubereitung bei einer Temperatur unterhalb von 85°C, vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von 50°C, insbesondere bei einer Temperatur unterhalb von 30°C in die Form eingebracht wird.

Im nächsten erfindungswesentlichen Schritt wird die resultierende Mischung bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C vorgehärtet. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Vorhärtung im Bereich von 20°C bis 75°C stattfindet.

Dabei kann es in einer Ausführungsform erfindungsgemäß bevorzugt sein, die resultierende Mischung einfach bei Umgebungstemperatur zu belassen, bis die Spontanreaktion zwischen den Isocyanatgruppen und den Hydroxy-, Thiol- beziehungsweise Aminogruppen abgeschlossen ist.

Im Rahmen einer anderen ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kann es aber auch bevorzugt sein, aktiv Wärme zu applizieren. Dies kann beispielsweise durch Einbringung in einen Ofen, durch Bestrahlung mit IR-Strahlung, Wärmestrahlung durch ein Heizgebläse, elektrische Erwärmung der Fügeteile (elektrischer Widerstand), in die Klebeschicht integrierte Heizdrähte, durch Erhitzung der Form mittels Induktion oder durch Erhitzen mit einer Heizflüssigkeit, wie dies beispielsweise in einer Heizpresse realisiert wird, erfolgen.

Die Vorhärtingszeit beträgt vorzugsweise von 1 Sekunde bis 24 Stunden, insbesondere von 10 Sekunden bis zu 1 Stunde. Anschließend beziehungsweise gegebenenfalls nach einer entsprechenden Abkühlung kann der Faserverbundwerkstoff aus der Form entnommen werden.

Der Faserverbundwerkstoff weist erfindungsgemäß nach der Vorhärtung und gegebenenfalls Abkühlung eine derartige Konsistenz auf, dass er zerstörungsfrei aus der Form entnommen werden kann. Dies kann erfindungsgemäß durch die Wahl entsprechend beschichteter Formen sowie der Vorlage von Release-unterstützenden Hilfsmitteln, wie beispielsweise entsprechenden Folien, Papieren oder Filmen, in der Form unterstützt werden. Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Faserverbundwerkstoff nach der Vorhärtung eine derartige Konsistenz aufweist, dass er problemlos zwischengelagert und anschließend an seinen Einsatzort gebracht werden kann. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn der Faserverbundwerkstoff nach der Vorhärtung und gegebenenfalls Abkühlung auf 22°C formstabil ist.

Ein Faserverbundwerkstoff wird erfindungsgemäß als „formstabil“ bezeichnet, wenn die Geometrie dieses Faserverbundwerkstoffs sich bei der angegebenen Temperatur innerhalb von 1 Stunde nicht unter dem Einfluss der Schwerkraft verformt. Eine Verformung unter Druck und/oder Temperaturerhöhung ist jedoch möglich und kann sogar die weitere Verarbeitung des Faserverbundwerkstoffs erleichtern.

Es kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff nach der Vorhärtung aus der Form entnommen wird.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff unterhalb von 45°C keine oder eine nur geringe Haftung aufweist, so dass er problemlos gestapelt, gelagert und transportiert werden kann. Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff nach dem Schritt (c) des Herstellungsverfahrens für einen beliebigen Zeitraum zwischengelagert und gegebenenfalls transportiert werden kann.

Der Zeitraum zwischen den Anwendungsschritten (c) und (d) beträgt vorzugsweise einige Minuten bis zu mehreren Monaten, beispielsweise 1 Minute bis 6 Monate.

Im Verfahrensschritt (d) der Herstellung der erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffe wird die

vorgehärtete Mischung bei Temperaturen von 100°C und 240°C endgültig gehärtet.

Die Endhärtungszeit beträgt vorzugsweise von 1 Sekunde bis zu 6 Stunden, insbesondere von 30 Sekunden bis zu 30 Minuten. Anschließend beziehungsweise gegebenenfalls nach einer entsprechenden Abkühlung kann der ausgehärtete Faserverbundwerkstoff aus der Form entnommen werden.

Wie bereits ausgeführt, kann die Endhärtung noch innerhalb der Form erfolgen. Es kann aber auch bevorzugt sein, dass die vorgehärteten Faserverbundwerkstoffe zunächst weiterverarbeitet werden. Zur Weiterverarbeitung können sie beispielsweise durch Erwärmung auf Temperaturen unterhalb von 100°C verformbar gemacht und in ihrer Geometrie den Anwendungszwecken angepasst werden.

Wenn die Endhärtung außerhalb der Form erfolgt, kann es erfindungsgemäß vorteilhaft sein, wenn die Endhärtung in einen Fertigungsschritt des Bauteils, das den endgehärteten Faserverbundwerkstoff enthält, wie beispielsweise in eine Pulverlackbeschichtung im Fahrzeugbau, integriert werden kann.

Die Endhärtung kann beispielsweise durch Einbringung des Systems in einen Ofen, durch Bestrahlung mit IR-Strahlung, durch Erhitzung mittels Induktion, durch elektrische Erwärmung (Nutzung des elektrischen Widerstandes) oder auch durch Anlegen einer Heizklammer erfolgen.

Für den Fall, dass der Faserverbundwerkstoff nicht bereits nach der Vorhärtung aus der Form entnommen wurde, wird er spätestens nach der Endhärtung beziehungsweise nach der Abkühlung nach erfolgter Endhärtung aus der Form entnommen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein vorgehärteter Faserverbundwerkstoff erhältlich durch Benetzung von Fasern mit einer unmittelbar vor der Benetzung hergestellten Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels, wobei

- die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
- die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält,
- mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält, wobei

der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff mindestens einen latenten Härter für Epoxid-Präpolymere enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der Erfindung wird der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff in einer Form, in der die Fasern und gegebenenfalls weitere Bestandteile vorgelegt werden, erhalten.

Alternativ kann der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff aber auch durch Benetzung von Fasern, insbesondere von Endlosfasern, mit der resultierenden Anwendungszubereitung und anschließenden Ablage und Vorhärtung der benetzten Fasern in einer offenen Halbform erhalten werden. Die Ablage der getränkten Fasern kann manuell analog zu den herkömmlichen Laminierverfahren aber auch Roboter-gesteuert erfolgen. Der in der Halbform entstehende vorgehärtete Faserverbundwerkstoff kann wie die im Stand der Technik bekannten Prepregformen weiter verarbeitet und später endgültig gehärtet werden.

Unter dem Begriff „Benetzung“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Vorgang verstanden, bei dem mindestens zwei Stoffe miteinander in Kontakt gebracht werden. Beispielsweise ist unter der Benetzung der Fasern mit dem mindestens einen Zubereitung zu verstehen, dass die Fasern mit der Zubereitung getränkt werden oder dass ein Film der Zubereitung auf die Faseroberfläche aufgebracht wird.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, wenn die resultierende Mischung nach der Benetzung der Fasern bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C vorgehärtet wird. Nach einer gegebenenfalls erfolgten Abkühlung kann der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff aus der Form entnommen werden.

Bezüglich der Details dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung gilt mutatis mutandis das zu den anderen Gegenständen bereits Gesagte.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs, umfassend zumindest die folgenden Schritte:

- (a) Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels unmittelbar vor der Anwendung, wobei
 - die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
 - die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält und
 - mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält,
- (b) Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung in eine Form, in der Fasern und gegebenenfalls weitere Additive enthalten sind, wobei die resultierende Mischung mindestens einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält,

- (c) Vorhärtung der resultierende Mischung bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C und
- (d) abschließend endgültige Härtung der Anwendungszubereitung bei Temperaturen von 100°C bis 240°C,

wobei der Faserverbundwerkstoff nach Schritt (c) oder nach Schritt (d) aus der Form entnommen wird.

Es hat sich erfindungsgemäß als vorteilhaft erwiesen, wenn die Form vor und/oder während des Einbringens der Anwendungszubereitung in Schritt (b) evakuiert wird.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn das Einbringen der resultierenden Anwendungszubereitung in Schritt (b) durch Anlegen von Vakuum erfolgt.

Alternativ kann es erfindungsgemäß ebenso bevorzugt sein, wenn die resultierende Anwendungszubereitung in Schritt (b) unter Druck in die Form eingebracht wird.

Das Einbringen der resultierenden Anwendungszubereitung erfolgt erfindungsgemäß „unter Druck“, wenn die resultierende Anwendungszubereitung mit einem Druck in die Form eingebracht wird, der mindestens das 1,1-fache, insbesondere mindestens das 2-fache, des herrschenden Luftdrucks beträgt.

Bezüglich der Details dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung gilt mutatis mutandis das zu den anderen Gegenständen bereits Gesagte.

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines vorgehärteten Faserverbundwerkstoffs, bei dem Fasern mit einer unmittelbar vor der Benetzung hergestellten Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels, wobei

- die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
- die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält und
- mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält,

benetzt werden, wobei der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff mindestens einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält.

Dabei hat es sich als bevorzugt erwiesen, wenn die Fasern in einer Form vorgelegt werden, die Form mit der Mischung der Komponenten des Mehrkomponentenmittels gefüllt wird, und das System anschließend für einen Zeitraum von 0,01 Sekunden bis zu 24 Stunden bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C vorgehärtet

wird.

Bezüglich der Details dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung gilt mutatis mutandis das zu den anderen Gegenständen bereits Gesagte.

Ein fünfter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Bauteile, die einen erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoff enthalten. Aufgrund der großen Bandbreite an Verarbeitungsmöglichkeiten können die erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffe in einer Vielzahl von Bauteilen verarbeitet werden. Teilweise ist auch ein Einsatz der erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffe aufgrund ihrer individuellen Optik im dekorativen Bereich bevorzugt (beispielsweise bei Kohlefaserverstärkten Faserverbundwerkstoffen). Derartige Bauteile können beispielsweise Rotorblätter von Windkraftanlagen, Außenhaut- oder Karosserieteile von Fahrzeugen, Teile von Flugzeugen und Wasserfahrzeugen, Fahrradrahmen und Fahrradteile, Ski oder auch Sportprotektoren sein.

Ausführungsbeispiele

Die Mengenangaben in den Beispielen verstehen sich, sofern nichts anderes vermerkt ist, in Gewichtsprozent bezogen auf die jeweilige Komponente.

1 Herstellung der Beispielsrezepturen I bis IV:

Tabelle 1:

| | Beispiel I [Gew.-%] | Beispiel II [Gew.-%] | Beispiel III [Gew.-%] | Beispiel IV [Gew.-%] |
|----------------------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Komponente A | | | | |
| Desmodur® VL R10 | 74,5 | 50,0 | 50,0 | 20,0 |
| DER® 332 | -- | 50,0 | 50,0 | 80,0 |
| Super 40 | 5,0 | -- | -- | -- |
| DER® 331 | 20,5 | -- | -- | -- |
| | | | | |
| Komponente B | | | | |
| DER® 331 | 67,1 | -- | -- | -- |
| Dyhard® UR700 | 0,6 | -- | -- | -- |
| Dibutylzinnlaurat | 0,1 | -- | -- | -- |
| Dyhard® 100SH | 8,0 | -- | -- | -- |
| Super 40 | 4,0 | -- | -- | -- |
| PV-Echtgrün GNX | 0,5 | -- | -- | -- |
| Desmophen® 1240BT | 16,4 | -- | -- | -- |
| Desmophen® 1145 | -- | 75,0 | 88,0 | 66,0 |
| Durite® SD-1713 | -- | 25,0 | -- | -- |
| Baxxodur® ECX-2450 | -- | -- | 12,0 | 34,0 |
| TMP | 3,3 | -- | -- | -- |
| | | | | |
| Kenngrößen | | | | |
| Mischungsverhältnis A : B [Gewichtsteile] | 1 : 4 | 1 : 1,2 | 1 : 1 | 1,8 : 1 |
| PUR-Anteil [Gew.-%] | 28,0 | 64,6 | 69,0 | 36,4 |

Die Mischung der oben genannten Bestandteile der Komponenten A und B der Beispiele I bis IV erfolgte jeweils in einem Planetenmischer. Dieser wurde in der Regel bei einer Temperatur von 22°C betrieben; lediglich die Herstellung der Komponente B des Beispiels II erfolgte bei einer Temperatur von 75°C. Die produzierten Komponenten A und B wurden in abgedichtete Behältnisse abgefüllt und aufbewahrt.

Anschließend wurden die Komponenten A und B der Beispiele I bis IV jeweils in einem separaten Mischbehältnis im oben genannten Mischungsverhältnissen gemischt; lediglich die Komponente B des Beispiels II musste vor der Mischung auf ca. 40°C temperiert werden.

2 Verzeichnis der eingesetzten Rohstoffe:

| | |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Baxxodur® ECX-2450 | 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium-acetat (ca. 40-60Gew.-% Aktivsubstanzgehalt); Hersteller BASF |
| DER® 331 | Reaktionsprodukt von Bisphenol A mit Epichlorhydrin; EEW 187g/eq; Hersteller: Dow |
| DER® 332 | Reaktionsprodukt von Bisphenol A mit Epichlorhydrin; gemäß Herstellerangaben frei von Hydroxygruppen, EEW 171-175g/eq; Hersteller: Dow |
| Desmodur® VL R10 | Diphenylmethan-4,4-diisocyanat mit Isomeren und höher funktionellen Homologen, Hersteller Bayer |
| Desmophen® 1145 | Polyester-Polyether-Polyol (Verzweigter Polyalkohol mit Ester- und Ethergruppen), OH-Äquivalenzgewicht 239g/eq (Hersteller Bayer) |
| Desmophen® 1240BT | Trimethylolpropan-Propylenoxid-Addukt (Hersteller: Bayer) |
| Durite® SD-1713 | Phenolharz; Epoxidhärter mit einem Äquivalenzgewicht an aromatischen Hydroxygruppen von ca. 100g/eq; Hersteller Hexion |
| Dyhard® 100SH | 1-Cyanguanidine; ca. 94,8% Reinheit (Hersteller: Evonik Degussa) |
| Dyhard® UR700 | Substituierter Harnstoff; Hersteller: Evonik Degussa |
| PV-Echtgrün GNX | Pigment Green 7 (Hersteller: Clariant) |
| Super 40 | Calciumoxid; Reinheit mindestens 93%; Hersteller: Ulmer Weißkalk GmbH, |
| TMP | 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan |

3 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Die Messungen der physikalischen und mechanischen Eigenschaften erfolgten durchweg an der reinen Harzmischung gemäß Beispiel 1 ohne irgendeine Form der Faserverstärkung.

Die Ermittlung des E-Moduls und der Bruchdehnung der Beispielrezeptur I erfolgte mittels so genannter „Dogbone“-Prüfkörper gemäß DIN EN ISO 527-1/-2 mit Prüfkörpern des Typs 5A. Um die hierfür benötigten Substanzproben herzustellen, wurden die Komponenten A und B des Beispiels I nach dem Vermischen in eine Form mit einer quadratischen Grundfläche und einer Höhe von 2mm frei von Luftblasen und Einschlüssen appliziert. Anschließend erfolgte die Vorhärtung in dieser Form in einem Wärmeschrank bei 80°C für 20min.

Nach dieser Vorhärtung/Lagerung wurden die jeweiligen Massen in der beschriebenen Form für 30min bei 180°C in einem Umluftofen final gehärtet. Die so erhaltenen 2mm dicken Platten der vollständig gehärteten Massen wurden aus der Form entnommen, und die zur Messung benötigten Prüfkörper des Typs 5A ausgefräst. Nach einer Konditionierung der Prüfkörper für mindestens 24h bei 22°C wurden die E-Modul und die Bruchdehnung gemäß DIN EN ISO 527-1/-2 bestimmt.

Die für die Beispielsrezeptur I ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2:

| | Beispiel I |
|-------------------------------------------|------------|
| Shore A Härte (nach Vorhärtung) | 60 |
| Zugfestigkeit nach Endhärtung [MPa] | 75 |
| E-Modul nach Endhärtung [MPa] | 4000 |
| Bruchdehnung nach Endhärtung [%] | 2,62 |

Die Messwerte zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäße Zubereitung aus Beispiel I in einer ersten Härtungsreaktion zu einer formstabilen Masse vorgehärtet werden kann, und dass diese vorgehärtete Masse in einer weiteren Reaktion zum endgültig gehärteten Material prozessiert werden kann. Die mechanischen Eigenschaften aus Beispiel I zeigen zudem, dass die Formulierung nach ihrer finalen Härtung eine sehr hohe Festigkeit und einen sehr hohen E-Modul aufweist und somit die prinzipiellen Eigenschaften eines Matrixharzes zeigt.

4 Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs

4.1 Einarbeitung in Fasermaterial ohne besonders definierte Form:

Als Fasermaterial wurde jeweils 1 Lage Glasfaser-Unidirektionalgelege mit einem Flächengewicht von je 800g/m^2 verwendet, das auf einer ebenen Platten aus nicht-haftendem Kunststoff ausgebreitet wurde. Unmittelbar vor der Tränkung der Fasern wurden jeweils die Komponenten A und B der Beispielsrezepturen in den in Tabelle 1 angegebenen Mischungsverhältnissen wie oben beschrieben vermischt und so temperiert, dass die jeweils resultierende Harzmischung gerade fließfähig war. Anschließend wurde die temperierte Harzmischung derart auf das trockene Fasermaterial gegeben, dass es innerhalb weniger Minuten in die Faserzwischenräume fließen konnte. Der Tränkungsprozess wurde bei Bedarf durch Einarbeiten mit Hilfsmitteln wie Andruckrollen verbessert. Nach vollständiger Tränkung der Fasern, wurde die Vorhärtung bei 80°C innerhalb von 20min abgeschlossen. Nach dem Abkühlen waren die Materialien formstabil, konnten aber bei erhöhter Temperatur über 100°C nach umgeformt werden. Die Endaushärtung erfolgte bei 180°C innerhalb von 30 Minuten.

4.2 Einarbeitung in Fasermaterial mit definierter Form:

Als Fasermaterial wurden 4 Lagen Glasfaser Unidirektionalgelege mit einem Flächengewicht von je 800g/m^2 verwendet, die in einer mit Trennmittel behandelten zweiseitig geschlossenen Stahl-Form, welche Anguss und Überlauf-Stutzen besaß, bereitgestellt wurden. Die Kavität der Form hatte die Dimension $100\times 100\times 2\text{mm}$. Unmittelbar vor der Tränkung der Fasern wurden die Komponenten A und B der Beispielsrezeptur III in dem in Tabelle 1 angegebenen Mischungsverhältnis wie oben beschrieben vermischt und so temperiert, dass die Viskosität des Harzes unter 200mPas lag. Das Harz wurde mittels einer Schlauchpumpe innerhalb weniger Minuten in die am Überlauf geschlossene, dort aber vorab vorevakuierte, Form gedrückt, so dass das Fasermaterial vollständig getränkt wurde. Sobald die Form gefüllt war, wurde mit einem Druck von 1bar nachgedrückt und die Vorhärtung erfolgte unter Aufrechterhaltung des Druckes bei 80°C innerhalb von 20min. Die resultierenden Platten wiesen einen Faservolumengehalt von ca. 50 Vol.-% auf. Nach Abkühlen war das Material formstabil und konnte ohne Probleme aus der Form entnommen werden. Eine Umformung bei erhöhter Temperatur (über 100°C) war jedoch noch möglich. Die Endaushärtung erfolgt bei 180°C innerhalb von 30 Minuten.

Patentansprüche

1. Faserverbundwerkstoff erhältlich durch
 - (a) Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels unmittelbar vor der Anwendung, wobei
 - die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
 - die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält und
 - mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält,
 - (b) Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung in eine Form, in der Fasern und gegebenenfalls weitere Additive enthalten sind, wobei die resultierende Mischung mindestens einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält,
 - (c) Vorhärtung der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C und
 - (d) abschließend endgültige Härtung des vorgehärteten Faserverbundwerkstoffs bei Temperaturen von 100°C bis 240°C,wobei der Faserverbundwerkstoff nach Schritt (c) oder nach Schritt (d) aus der Form entnommen wird.
2. Vorgehärteter Faserverbundwerkstoff erhältlich durch Benetzung von Fasern mit einer unmittelbar vor der Benetzung hergestellten Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels, wobei
 - die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
 - die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält,
 - mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält und
 - der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff mindestens einen latenten Härter für Epoxid-Präpolymere enthält.
3. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mehrkomponentenmittel kein thermisch aktivierbares Treibmittel enthält.

4. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der latente Härter bei Anwendungstemperatur in flüssiger Form oder in der Formulierung gelöst vorliegt.
5. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der latente Härter in der Komponente B des Mehrkomponentenmittels enthalten ist.
6. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, ein Polyol ist.
7. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die resultierende Anwendungszubereitung frei von festen Partikeln formuliert ist.
8. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die resultierende Anwendungszubereitung mindestens einen Füllstoff und/oder Thixotrop und/oder Trockenmittel mit einer mittleren Teilchengröße kleiner als 150nm enthält.
9. Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs, umfassend zumindest die folgenden Schritte:
 - (a) Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels unmittelbar vor der Anwendung, wobei
 - die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
 - die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält und
 - mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält,
 - (b) Einbringung der resultierenden Anwendungszubereitung in eine Form, in der Fasern und gegebenenfalls weitere Additive enthalten sind, wobei die resultierende Mischung mindestens einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält,
 - (c) Vorhärtung der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C und
 - (d) abschließend endgültige Härtung des vorgehärteten Faserverbundwerkstoffs bei Temperaturen von 100°C bis 240°C,wobei der Faserverbundwerkstoff nach Schritt (c) oder nach Schritt (d) aus der Form entnommen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor und/oder während des Einbringens der Anwendungszubereitung die Form evakuiert wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbringen der resultierenden Anwendungszubereitung in Schritt (b) durch Anlegen von Vakuum erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die resultierende Anwendungszubereitung in Schritt (b) unter Druck in die Form eingebracht wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines vorgehärteten Faserverbundwerkstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass Fasern mit einer unmittelbar vor der Benetzung hergestellten Mischung der Komponenten eines Mehrkomponentenmittels, wobei
 - die Komponente A des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehreren Isocyanat-Gruppen enthält,
 - die Komponente B des Mehrkomponentenmittels mindestens eine Verbindung, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus Hydroxygruppen, Thiolgruppen, primären Aminogruppen und sekundären Aminogruppen, aufweist und gleichzeitig frei von Epoxygruppen ist, enthält und
 - mindestens eine der Komponenten des Mehrkomponentenmittels mindestens ein Epoxid-Präpolymer enthält,benetzt werden, wobei der vorgehärtete Faserverbundwerkstoff mindestens einen latenten Härter für Epoxidpräpolymere enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in einer Form vorgelegt werden, die Form mit der Mischung der Komponenten des Mehrkomponentenmittels gefüllt wird, und das System anschließend für einen Zeitraum von 0,01 Sekunden bis zu 24 Stunden bei einer Temperatur von 5°C bis 90°C vorgehärtet wird.
15. Bauteil, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Faserverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/40 C08G59/40 C08J5/24
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | WO 2010/108723 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SCHMIDT FRIEDRICH-GEORG [DE]; SPYROU EMMANOU) 30 September 2010 (2010-09-30) page 6, line 12 - page 31, line 4; claims 1-19 | 1-15 |
| A | WO 2007/064801 A1 (HENKEL CORP [US]; LI WEI HELEN [US]; LEHMANN STANLEY L [US]; WONG RAYM) 7 June 2007 (2007-06-07) paragraph [0013] - paragraph [0114]; claims 1-21; example 2; tables 1-4 | 1-15 |
| A | US 4 740 539 A (GOEL ANIL B [US]) 26 April 1988 (1988-04-26) column 1, line 44 - column 4, line 26; claims 1-10; example 12 | 1-15 |
| | ----- -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search 14 August 2012 | Date of mailing of the international search report 21/08/2012 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Bourgonje, Andreas |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056313

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2010/108846 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; WOLFF FABRIS FELIPE [DE]; FERENCZ ANDREAS [D] 30 September 2010 (2010-09-30) cited in the application the whole document ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056313

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|----------------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------|------------|
| WO 2010108723 | A1 | 30-09-2010 | AU 2010227779 A1 | 06-10-2011 |
| | | | CA 2756127 A1 | 30-09-2010 |
| | | | CN 102361902 A | 22-02-2012 |
| | | | DE 102009001806 A1 | 30-09-2010 |
| | | | EP 2411439 A1 | 01-02-2012 |
| | | | KR 20120000068 A | 03-01-2012 |
| | | | US 2012003890 A1 | 05-01-2012 |
| | | | WO 2010108723 A1 | 30-09-2010 |
| | | | ----- | |
| WO 2007064801 | A1 | 07-06-2007 | AT 503801 T | 15-04-2011 |
| | | | CN 101360788 A | 04-02-2009 |
| | | | EP 1954759 A1 | 13-08-2008 |
| | | | ES 2361026 T3 | 13-06-2011 |
| | | | JP 2009518465 A | 07-05-2009 |
| | | | US 2007129509 A1 | 07-06-2007 |
| | | | WO 2007064801 A1 | 07-06-2007 |
| ----- | | | | |
| US 4740539 | A | 26-04-1988 | NONE | |
| ----- | | | | |
| WO 2010108846 | A1 | 30-09-2010 | DE 102009001855 A1 | 30-09-2010 |
| | | | EP 2411456 A1 | 01-02-2012 |
| | | | US 2012015188 A1 | 19-01-2012 |
| | | | WO 2010108846 A1 | 30-09-2010 |
| ----- | | | | |

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/40 C08G59/40 C08J5/24 ADD. | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C08J | | |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2010/108723 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SCHMIDT FRIEDRICH-GEORG [DE]; SPYROU EMMANOU) 30. September 2010 (2010-09-30) Seite 6, Zeile 12 - Seite 31, Zeile 4; Ansprüche 1-19 | 1-15 |
| A | WO 2007/064801 A1 (HENKEL CORP [US]; LI WEI HELEN [US]; LEHMANN STANLEY L [US]; WONG RAYM) 7. Juni 2007 (2007-06-07) Absatz [0013] - Absatz [0114]; Ansprüche 1-21; Beispiel 2; Tabellen 1-4 | 1-15 |
| A | US 4 740 539 A (GOEL ANIL B [US]) 26. April 1988 (1988-04-26) Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 4, Zeile 26; Ansprüche 1-10; Beispiel 12 | 1-15 |
| | ----- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 14. August 2012 | 21/08/2012 | |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, Andreas | |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2010/108846 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; WOLFF FABRIS FELIPE [DE]; FERENCZ ANDREAS [D]) 30. September 2010 (2010-09-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- | 1-15 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056313

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2010108723 A1 | 30-09-2010 | AU 2010227779 A1 | 06-10-2011 |
| | | CA 2756127 A1 | 30-09-2010 |
| | | CN 102361902 A | 22-02-2012 |
| | | DE 102009001806 A1 | 30-09-2010 |
| | | EP 2411439 A1 | 01-02-2012 |
| | | KR 20120000068 A | 03-01-2012 |
| | | US 2012003890 A1 | 05-01-2012 |
| | | WO 2010108723 A1 | 30-09-2010 |
| WO 2007064801 A1 | 07-06-2007 | AT 503801 T | 15-04-2011 |
| | | CN 101360788 A | 04-02-2009 |
| | | EP 1954759 A1 | 13-08-2008 |
| | | ES 2361026 T3 | 13-06-2011 |
| | | JP 2009518465 A | 07-05-2009 |
| | | US 2007129509 A1 | 07-06-2007 |
| | | WO 2007064801 A1 | 07-06-2007 |
| US 4740539 A | 26-04-1988 | KEINE | |
| WO 2010108846 A1 | 30-09-2010 | DE 102009001855 A1 | 30-09-2010 |
| | | EP 2411456 A1 | 01-02-2012 |
| | | US 2012015188 A1 | 19-01-2012 |
| | | WO 2010108846 A1 | 30-09-2010 |