



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 16 112 T2** 2005.02.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 141 462 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 16 112.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/25127**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 969 595.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/27622**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **31.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.02.2005**

(51) Int Cl.⁷: **D04H 13/00**
D04H 3/10

(30) Unionspriorität:
182915 30.10.1998 US

(73) Patentinhaber:
PPG Industries Ohio, Inc., Cleveland, Ohio, US

(74) Vertreter:
**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**MENG, Jian, Gastonia, US; THIMONS, V., Thomas,
Allison Park, US**

(54) Bezeichnung: **AUF BEIDEN SEITEN GENADELTE GLASFASERMATTE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbesserungen an Glasfasermatten, die als Verstärkungen in thermoplastischen Verbundstoffmaterialien verwendet werden.

[0002] Verbundstoffe aus Glasfaserverstärkungen und thermoplastischen Matrixmaterialien können durch verschiedene Formtechniken sowie Kompressionsformpressen oder Prägung gebildet werden. Die entstehenden Verbundstoffe können in einer großen Vielzahl von Produkten, bei denen eine Kombination von Stärke und leichtem Gewicht erwünscht ist, verwendet werden.

[0003] Die Anordnung und Art der Verstärkung betrifft die physikalischen Eigenschaften der Verbundstoffe wie Bruchfestigkeit, Biegefestigkeit und Aufprallverhalten wesentlich. Bevorzugte Verstärkungsanordnungen können beträchtlich für verschiedene Formprozesse und Formbedingungen variieren. Ein bekanntes Verfahren zur Variation der physikalischen Anordnung einer Matte durch Nadeln. Nadeln hat bestimmte Wirkungen auf eine Matte, die für hoch fließende thermoplastische Laminierungsanwendungen vorteilhaft sind. Diese umfassen das Verdichten der Matte, um die Mattenstärke zu erhöhen, Veränderungen des Lofts und Aufbrechen und Öffnen der Glasfaserbündel in individuelle Filamente. Das Aufbrechen und Öffnen bewirkt eine Verbesserung der Fähigkeit der Glasfaserverstärkung, mit dem polymeren Matrixmaterial zusammen zu fließen, wenn das Laminat geformt wird. In anderen Worten, die Glasfaserverstärkung hat genügend Beweglichkeit, um während des Formprozesses in die Merkmale des geformten Produktes eingebracht zu werden. Dieses verbessert wiederum die Erscheinung der geformten Verbundstoffprodukte. Jedoch sind die bekannten Nadeltechniken nicht in der Lage, eine Optimierung all dieser Faktoren in einer einzigen Matte zu erreichen. Das Nadeln von nur einer Seite einer Matte ist gut für das Verstärken der Matte, aber es ist schwierig, ein ausreichendes Öffnen der Matte für einen verbesserten Fluss ohne übermäßiges Durchstechen der Matte und ohne Verzicht der Stärke zu erreichen.

[0004] Vom Nadeln einer Glasfasermatte ist bekannt, dass es aus der ursprünglichen Oberfläche der Matte herausragende Faserspitzen erzeugt. U.S. Patent Nr. 4,335,176 (Baumann) offenbart das Nadeln einer Glasfasermatte durch seine Dicke von einer Seite, wobei eine Seite der Matte mehr Faserspitzen als die andere Seite aufweist. Der Unterschied wird durch die Orientierung der Wiederhaben auf den Nadeln erzeugt. Da die Matte von einer Seite genadelt wird, ist die Anzahl der Nadelstiche über die gesamte Matte notwendigerweise einheitlich. Das Patent offenbart das Zusammenbringen zweier dieser Matten zur Laminierung.

[0005] U.S. Patent Nr. 4,885,205 (Wahl et.al.) offenbart das symmetrische Nadeln einer Matte von beiden Seiten, um die Eindringtiefe der Nadeln zu reduzieren. Aufgabe ist es, das Erscheinungsbild des Laminats durch Verringerung der Höhe der Faserspitzen über der ursprünglichen Mattenoberfläche, die durch das Nadeln bedingt ist, zu verbessern. Der Schwerpunkt der Offenbarung liegt auf dem symmetrischen Nadeln auf beiden Seiten sowohl in der Nadeleindringtiefe wie auch Nadeleindringdichte. Während einige Verbesserungen mit diesem Ansatz möglich sind, hat es sich unter Verwendung von Matten, die nach dem Verfahren des Patents hergestellt wurden, als schwierig erwiesen, Bruchfestigkeit mit gutem Erscheinungsbild des geformten Produkts in Einklang zu bringen.

[0006] U.S. Patent Nr. 5,580,6446 (Jansz et. al) offenbart das Nadeln einer Matte auf beiden Seiten, wobei sich die Nadeltiefe oder Nadelart von einer Seite zur anderen unterscheidet. Die Nadeleinstichdichte ist auf beiden Seiten die gleiche. Die asymmetrischen Matten, die so hergestellt werden, sind dahingehend vorgesehen, paarweise laminiert zu werden. Wenn hoch fließende Eigenschaften durch dieses Verfahren erzeugt werden, hat man herausgefunden, dass das Loft für einige Anwendungen höher als erwünscht ist.

[0007] Es wäre wünschenswert, wenn bestimmte Eigenschaften einer Glasfasermatte für eine verbesserte Leistungsfähigkeit thermoplastischer Verbundstoffausformung mit weniger Kompromissen bei anderen wünschenswerten Eigenschaften, wie sie mit dem Stand der Technik in Verbindung gebracht werden, verbessert werden könnten.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Man hat nun herausgefunden, dass eine Glasfasermatte, die zur Verwendung in der Verstärkung thermoplastischer Verbundstoffe vorgesehen ist, mit einer überraschend vorteilhaften Kombination von Eigenschaften mittels einer neuen Nadelanordnung zur Verfügung gestellt werden kann. Die Matten der vorliegenden Erfindung haben eine einzigartige Kombination aus guter Stärke, kontrolliertem Loft und einem gesteigerten Grad an Öffnung für den Fluss während der Formung. Von dieser Kombination vorteilhafter Eigenschaften

wurde herausgefunden, dass sie durch das Nadeln der Matte von beiden Seiten erhältlich ist, wobei sich die Nadeldichte (z. B. die Anzahl der Nadeleinstiche pro Fläche der Mattenoberfläche) auf einer Seite der Matte von der anderen Seite der Matte unterscheidet. Der Unterschied in der Nadeldichte kann abhängig von der gewünschten Wirkung und den Details von einer jeweiligen Mattenkonstruktion und dem Nadelvorgang variieren. Jeder nennenswerte Unterschied kann signifikant sein, aber generell werden signifikante Vorteile beobachtet, wenn die Nadeleinstichdichte auf einer Seite die auf der anderen Seite der Matte um mehr als 5 Prozent, vorzugsweise mehr als 10 Prozent übersteigt. Besonders gute Resultate sind durch die Erfinder mit bevorzugten käuflichen Mattenausführungen erreicht worden, wenn die Nadeldichte auf einer Seite der Matte mindestens 20 Prozent größer als auf der anderen Seite der Matte ist. Wahlweise können weitere Variationen bei den Nadelparametern von einer Seite zur anderen verwendet werden, wie der Nadeltyp und/oder die Nadeleindringtiefe, um weitere Verteinerungen an der Matte vornehmen zu können. Es ist besonders vorteilhaft, die Nadeleindringtiefe in Verbindung mit der Nadeldichtedifferenz zu variieren. Die Kombination des Nadelns bei relativ tiefem Eindringen bei relativ geringer Dichte auf einer Seite und des Nadelns bei relativ geringem Eindringen bei relativ hoher Dichte auf der anderen Seite hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, um verbesserte Öffnungen der Mattenstruktur ohne unangemessenen Verlust an Stärke zu erreichen.

[0009] Nach dem Nadeln kann die Matte mit thermoplastischem Harz laminiert werden, um ein pressbares Verbundstoffblatt in üblicher Weise zu formen. Im Gegensatz zu einigem Stand der Technik ungleich dem Stand der Technik, ist es nicht notwendig, bei der vorliegenden Erfindung zwei verstärkte Matten zu verwenden.

[0010] Andere Eigenschaften, die im Allgemeinen bei Glasfaserverstärkungen nachgesucht werden, umfassen gute Permeabilität zur Imprägnierung durch thermoplastisches Matrixmaterial und die Fähigkeit, Verbundprodukte mit guter Oberflächenglätte und mechanischen Eigenschaften wie Zug-, Biege- und Druckfestigkeit, zug- und biegefestes Modul und Steifheit zu erzeugen. Diese wünschenswerten Eigenschaften brauchen nicht geopfert werden, um die Vorteile der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft glasfaserverstärkte Matten, für welche allgemeine Herstellungstechniken im Stand der Technik wohl bekannt sind. Die in den Matten der vorliegenden Erfindung verwendeten Glasfasern, sind solche, die allgemein auf dem Gebiet verwendet werden. Die folgende Beschreibung der Faserbildungs- und Mattenbildungsverfahren sind lediglich Beispiele von Verfahren, die für diese Schritte verwendet werden können, und werden lediglich zum Zwecke der Vollständigkeit der Offenbarung des besten Verfahrens zur Ausführung dieser Erfindung mitumfasst. Zusätzliche Informationen in Bezug auf diese herkömmlichen Aspekte der Erfindung sind in K. Loewenstein, *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres*, 3. Aufl. (1993) zu finden.

[0012] Die Matte besteht aus Fasern aus bekannten Glaszusammensetzungen, die auf Oxiden wie Kieselsäure basieren, die selektiv mit anderen Oxid- und nichtoxidischen Verbindungen modifiziert wurden. Nützliche Glasfasern können aus jeder Art faseriger Glaszusammensetzungen gebildet werden, die den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind und umfassen solche, die aus faserigen Glaszusammensetzungen hergestellt werden, die allgemein als „E-Glas“, „A-Glas“, „C-Glas“, „D-Glas“, „R-Glas“, „S-Glas“ bekannt sind sowie E-Glasderivate, die Fluor-frei und/oder Bor-frei sind. Die meisten verstärkenden Matten umfassen Glasfasern, die aus E-Glas gebildet sind. Solche Zusammensetzungen und Verfahren zur Herstellung der Glasfilamente daraus sind den Fachleuten wohl bekannt und eine detailliertere Beschreibung ist nicht notwendig. Weitere Information ist in Loewenstein (s.o.), Seiten 30 – 44, 47 – 60, 115 – 122 und 126 – 135 zu finden, die hiermit durch Referenz aufgenommen werden.

[0013] Kommerziell produzierte Glasfasern allgemein haben nominale Filamentdurchmesser im Bereich von 5.0 bis ca. 35.0 Mikrometer und am meisten hergestellten E-Glasfasern habe nominale Filamentdurchmesser von 9.0 bis 30.0 Mikrometer. Die vorliegende Erfindung kann jegliche der kommerziell erhältlichen Fasern, die für die Fabrikation zu Matten geeignet sind, einsetzen. Für weitere Information in Bezug auf nominale Filamentdurchmesser und Bezeichnungen der Glasfasern siehe Loewenstein (s.o.) auf Seite 25, welches hiermit durch Referenz aufgenommen wird.

[0014] Die Glasfasern sind konventionell auf mindestens einem Teil ihrer Oberflächen mit einer leimenden Mischung beschichtet, die auf Verträglichkeit mit dem polymeren thermoplastischen Matrixmaterial hin ausgewählt ist. Die leimende Zusammensetzung erleichtert das Durchnässen und Durchdringen des Matrixmaterials auf den Fasersträngen und unterstützt das Erreichen der erwünschten physikalischen Eigenschaften in dem

Verbund. Beispiele von leimenden Zusammensetzungen sind in den U.S. Patenten Nr. 3,997,306 und 4,305,742 des Anmelders offenbart, welche hiermit durch Referenz aufgenommen werden. Eine andere kommerziell verwendete leimende Zusammensetzung umfasst ein Polyepoxid wie EPON® 880 und ein wärmehärtendes Polyesteranalog wie RD-847A Polyesterharz in einem Verhältnis von 1:1 bis zu ungefähr 6:1 auf einer Gesamtgewichtsbasis der polymeren filmbildenden Materialien, und kann auch PVKK – 30 Polyvinylpyrrolidon, EMERY® 6717 teilweise amidiertes Polyethylenimin Schmiermittel, EMULPHOR EL-719 polyoxyethyliertes Pflanzenöl, IGEPAL CA-630 ethyloxyliertes Oktylphenoloxylethanol, PLURONIC™F -108 Polyoxypropylen – Polyoxyethylen – Copolymer, SAG 10 Antischaummittel und A-174 funktionelles Organosilankopplungsmittel enthalten.

[0015] Die leimenden Verbindungen, die hier verwendet werden, sollten mit thermoplastischen Matrixmaterialien verträglich sein. Nicht einschränkende Beispiele geeigneter polymerer filmbildender Materialien, die in einer leimenden Zusammensetzung verwendbar sind, die mit einem thermoplastischen Matrixmaterial verträglich sind, umfassen thermoplastische Vinylacetatmaterialien, thermoplastische Polyesterer, Acrylsäurepolymere, Polyamide, Polyolefine, thermoplastische Polyurethane, Vinylpolymere, Derivate und Mischungen davon.

[0016] Für die Verwendung als filmbildende Komponente einer leimenden Verbindung nützliche Acrylsäurepolymere umfassen Polymere oder Copolymere von Monomeren wie Acrylsäure; Methacrylsäure; Ester dieser Säuren wie Ethyl-, Propyl- und Butylacrylate und Methacrylate; Polyglycidylacrylate und Methacrylate; Acrylamide; Acrylnitrile; und Copolymere mit ungesättigten Vinylverbindungen wie Styrol oder Vinylacetat. Ein paar Beispiele der vielen kommerziell erhältlichen für diesen Zweck geeigneten Acrylpolymere umfassen: FULATEX Materialien von N. B. Fuller Co. aus St. Paul, Minnesota; RHOPLEX Acrylsäureemulsionen von Rohm und Haas aus Philadelphia, Pennsylvania; und CARBOSET Acrylpolymere von B. F. Goodrich Co. aus Cleveland, Ohio.

[0017] Zur Verwendung als filmbildende Komponente der leimenden Verbindungen nützliche Polyamide umfassen die VERSAMID Produkte, die von General Mills Chemical, Inc. kommerziell erhältlich sind. Geeignete thermoplastische Polyurethane sind Kondensationsprodukte eines Polyisocyanats und eines hydroxylhaltigen Stoffes wie Polyol und umfassen zum Beispiel WITCOBOND®W – 290H, das von Witco Chemical Corp. aus Chicago, Illinois kommerziell erhältlich ist, und RUCO 2011 L, das von Ruco Polymer Corp. aus Hicksville, New York kommerziell erhältlich ist.

[0018] Für die Verwendung als filmbildende Komponente der leimenden Verbindungen nützliche Polyolefine umfassen Polypropylen- und Polyethylenstoffe wie die Polypropylenemulsion RL – 5440, die von Sybron Chemicals aus Birmingham, New Jersey kommerziell erhältlich ist, und die Polyemulsion CHEMCOR 43C30, die bei Chemical Corp. of America kommerziell erhältlich ist.

[0019] Allgemein kann die Menge des polymeren Film-bildenden Materials ungefähr 10 bis ungefähr 90 Gewichtsprozent der leimenden Zusammensetzung bezogen auf eine Gesamtfestkörperbasis sein, und ist bevorzugt ungefähr 60 bis ungefähr 80 Gewichtsprozent.

[0020] Die leimende Zusammensetzung kann zusätzlich ein oder mehrere thermoplastische Vinylpolymere wie Polyvinylpyrrolidone in einer Menge umfassen, welche die Verträglichkeit des oben diskutierten polymeren Film-bildenden Materials mit dem duroplastischen Matrixmaterial, wenn vorhanden, nicht schädlich beeinträchtigt. Beispiele geeigneter Polyvinylpyrrolidone umfassen PVP K-15, PVP K-30, PVP K-60 und PVP K-90, von welchen jedes von ISP Chemicals of Wayne, New Jersey kommerziell erhältlich ist. Das thermoplastische Vinylpolymer ist vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 Gewichtsprozent der leimenden Verbindung bezogen auf eine Gesamtfestkörperbasis vorhanden.

[0021] Die leimende Zusammensetzung umfasst vorzugsweise ein oder mehrere Glasfaserschmiermittel, die sich von den oben diskutierten Film-bildenden polymeren Materialien unterscheiden. Der Begriff „Glasfaserschmiermittel, die sich von den Filmbildenden polymeren Materialien unterscheiden“ bedeutet, dass, während die Glasfaserschmiermittel Film-bildende Eigenschaften haben können, dass das Glasfaserschmiermittel, das für eine bestimmte leimende Zusammensetzung ausgewählt wurde, sich chemisch von den polymeren Film-bildenden Materialien unterscheidet, Bier in der gleichen Beschichtungsverbindung mit umfasst sind.

[0022] Nützliche Glasfaseschmiermittel umfassen kationische, nicht-ionische oder anionische Schmiermittel und Mischungen hiervon. Allgemein kann die Menge an Faserschmiermittel ungefähr 1 bis ungefähr 25 Gewichtsprozent der leimenden Verbindung bezogen auf eine Gesamtfestkörperbasis sein. Einige Beispiele der

vielen bekannten Faserschmieröle umfassen Aminosalze von Fettsäuren (welche beispielsweise einen Fettsäurebereich mit 12 bis 22 Kohlenstoffatome umfassen können und / oder tertiäre Amine, welche Alkylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisen, die mit dem Stickstoffatom verbunden sind), Alkylimidazolderivate (wie sie aus der Reaktion von Fettsäuren mit Polyalkylenpolyaminen gebildet werden können), säurelösliche Fettsäureamide (beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Fettsäureamide, welche Säuregruppen von 4 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen wie Stearinsäureamid), Kondensate einer Fettsäure und Polyethylenimin und amidsubstituierten Polyethylenimin wie EMERY® 6717, einem teilweise amidierten Polyethylenimine, das von der Henkel Corporation kommerziell erhältlich ist. Ein besonders nützliches Alkylimidazolderivat ist CATI-ON X, welches bei Rhone Poulenc aus Princeton, New Jersey kommerziell erhältlich ist. Andere nützliche Schmiermittel umfassen RD -1135B epoxidierten Polyester, der von Borden Chemical aus Louisville, Kentucky kommerziell erhältlich ist, CIRRASOL 185A Fettsäureamid, KETJENLUBE 522 teilweise carboxylierter Polyester, der von Akzo Chemical, Inc. aus Chicago, Illinois kommerziell erhältlich ist und PROTOLOBE HD Polyethylenemulsion mit hoher Dichte, die von Sybron Chemicals aus Birmingham, New Jersey kommerziell erhältlich ist.

[0023] Die leimende Verbindung umfasst vorzugsweise ein oder mehrere Kopplungsmittel, die aus der Gruppe, bestehend aus Organosilankopplungsmitteln, Übergangsmetal-Kopplungsmitteln (wie Titan-, Zirkon- und Chromkopplungsmitteln), aminhaltigen Werner-Kopplungsmitteln und Mischungen davon, ausgewählt sind. Diese Kopplungsmittel haben typischerweise zwei Funktionalitäten. Mit jedem Metal- oder Siliziumatom sind Gruppen verbunden, die mit der Glasfaseroberfläche sowie mit den Komponenten der leimenden Zusammensetzung reagieren oder kompatibilisieren können. Der Begriff „kompatibilisieren“, wie er hierin in Bezug auf Kopplungsmittel verwendet wird, bedeutet, dass die Gruppen von der Glasfaseroberfläche und / oder den Komponenten der leimenden Verbindung chemisch angezogen werden, nicht aber notwendigerweise damit reagieren, zum Beispiel durch polare, benetzende oder Lösungskräfte.

[0024] Beispiele geeigneter Organosilankopplungsmittel umfassen Z – 6040 Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilan- (kommerziell bei Dow Cornig erhältlich), A – 187 Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilan-, A – 174 Gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilan- und A – 1100 Gamma-aminopropyltriethoxysilan-Kopplungsmittel (von welchen jedes von Osi Specialties, Inc. aus Tarrytown, New York, kommerziell erhältlich ist).

[0025] Die Menge des Kopplungsmittels kann 1 bis ungefähr 10 Gewichtsprozent der leimenden Zusammensetzung bezogen auf eine Gesamtfestkörperbasis sein. Das Organosilankopplungsmittel kann mindestens teilweise mit Wasser vor der Anwendung auf die Glasfasern hydrolysiert sein.

[0026] Vernetzende Materialien können auch in der leimenden Verbindung mit umfasst sein. Beispiele bekannter geeigneter Vernetzungsmittel umfassen Melamin, Formaldehyd und Polyamide wie die VERSAMID Produkte, die kommerziell bei General Mills Chemical, Inc., erhältlich sind. Die Menge an Vernetzungsmittel liegt typischerweise bei ungefähr 1 bis ungefähr 5 Gewichtsprozent der leimenden Verbindung bezogen auf eine Gesamtfestkörperbasis.

[0027] Die leimende Zusammensetzung kann auch ein oder mehrere emulgierende Mittel zur Stabilisierung der leimenden Zusammensetzung in Wasser umfassen. Beispiele von geeigneten emulgierenden Mitteln oder Tensiden umfassen Polyoxyalkylen-Blockcopolymer (wie PLURONIC™ F-108 Polyoxypropylen-Polyoxyethylen Copolymer, das kommerziell bei BASF Corporation of Parsippany, New Jersey erhältlich ist), ethoxylierte Alkylphenole (wie IGEPA CA-630 ethoxyliertes Oktylphenoxyethanol, das kommerziell bei der GAF Corporation of Wayne, New Jersey erhältlich ist), Polyoxyethylenoktylphenolglykolether, Ethylenoxiderivate von Sorbitolestern und polyoxyethylierte Pflanzenöle (wie EMULPHOR EL-719, das kommerziell bei GAF Corp., erhältlich ist). Die Menge des emulgierenden Mittels kann zwischen ungefähr 1 bis ungefähr 30 Gewichtsprozent der leimenden Verbindung bezogen auf eine Gesamtfestkörperbasis sein.

[0028] Die leimende Verbindung kann auch einen oder mehrere wässrige dispergierbare oder lösliche Weichmacher zur Verbesserung der Flexibilität aufweisen. Beispiele geeigneter nicht auf Wasser basierender Weichmacher, die wässrige dispergierbare Weichmacher sind, umfassen Phtalate wie Di-n-butylphtalat; Trimellitate, wie Trioctyltrimellitat; und Adipinate wie Dioctyladipinat. Die Menge an Weichmacher ist vorzugsweise weniger als ungefähr 5 Gewichtsprozent der leimenden Verbindung bezogen auf eine Gesamtfestkörperbasis.

[0029] Fungizide, Bakteriozide und entschäumende Materialien und organische und / oder anorganische Säuren oder Basen in einer ausreichenden Menge, um die wässrige leimende Zusammensetzung mit einem pH-Wert von ungefähr 2 bis ungefähr 10 bereit zu stellen, können auch in der leimenden Zusammensetzung mit umfasst sein. Wasser (vorzugsweise deionisiertes) ist in der leimenden Zusammensetzung in einer

ausreichenden Menge mit umfasst, um die Anwendung einer im Allgemeinen einheitlichen Beschichtung auf den Strang zu erleichtern. Die Gewichtsprozentanteile der Festkörper der leimenden Verbindung können allgemein bei ungefähr 5 bis ungefähr 20 Gewichtsprozent liegen.

[0030] Eine besondere leimende Zusammensetzung für Glasfaserstränge zur Verstärkung eines thermoplastischen Matixmaterials umfasst EPON® 880 EpoxyHarz und RD – 847 -A Polyesterharz als polymeres Filmbildungsmaterialien, PVP K-30 Polyvinylpyrrolidon, EMERY® 6717 teilweise amidiertes Polyethyleniminschmiermittel, EMULPHOR EL – 719 polyoxyethyliertes Pflanzenöl, IGEPA CA – 630 ethoxyliertes Octylphenoxyethanol, PLURONIC™ F -108 Polyoxypropylen – Polyoxyethylen – Copolymer, SAG 10 Entschäumungsmittel und A – 164 and Z – 6040 funktionelle Organosilan-Kopplungsmittel.

[0031] Das Leimen kann auf viele Arten angewendet werden, beispielsweise durch Inkontaktbringen der Filamente mit einem statischen oder dynamischen Applikator, wie einer Rolle oder einem Applikatorband, durch Aufsprühen oder andere Mittel. Für eine Diskussion geeigneter Applikatoren siehe Loewenstein (oben) auf den Seiten 165 -172, welche hiermit durch Referenz aufgenommen werden. Geleimte Filamente können in Strängen zusammengefasst werden. Die Anzahl der Filamente pro Strang kann bei ungefähr 100 bis ungefähr 1500 liegen, typischerweise bei ungefähr 200 bis ungefähr 7000. Für weitere Information die Angabe der Glasfaserstränge betreffend, siehe Loewenstein (oben) auf der Seite 27, welche hiermit durch Referenzieren aufgenommen wird.

[0032] Die geleimten Stränge können bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen getrocknet werden, um die überschüssige Feuchtigkeit zu entfernen und um jede härtbare Leimung oder Sekundärbeschichtungszusammensetzung, die vorhanden sein kann, auszuhärten. Das Trocknen der Glasfaserbildungspacken oder -kuchen ist im Detail in Loewenstein (oben) auf den Seiten 219 – 222 diskutiert, welche hiermit durch Referenzieren aufgenommen werden. Die auf den Filamenten vorhandene Leimung bewegt sich üblicherweise in einer Menge von ungefähr 0,3 Prozent bis ungefähr 1,5 Gewichtsprozent nach Trocknen.

[0033] Obwohl es keine bevorzugte Ausführung der vorliegenden Erfindung ist, kann eine Sekundärbeschichtung auf die Stränge aufgebracht werden. Die Sekundärbeschichtungszusammensetzung ist vorzugsweise Wasser-basierend und kann Komponenten umfassen, die den oben diskutierten leimenden Zusammensetzungen ähnlich sind. Die Sekundärbeschichtungszusammensetzung kann auf mindestens einen Teil der Oberfläche der Stränge in einer wirkungsvollen Menge zur Beschichtung oder Impregnung des Teil der Stränge aufgetragen werden. Die Sekundärbeschichtungszusammensetzung kann konventionell beispielsweise durch Eintauchen des Stranges in ein Bad, welches die Zusammensetzung enthält, durch Aufsprühen der Verbindung auf den Strang oder durch Inkontaktbringen des Stranges mit einem statischen oder dynamischen Applikator wie einer Rolle oder Bandapplikator aufgebracht werden. Der beschichtete Strang kann durch ein Mundstück geführt werden, um die überschüssige Beschichtung von dem Strang zu entfernen und / oder wie oben diskutiert für einen ausreichenden Zeitraum wenigstens teilweise getrocknet und die Sekundärbeschichtung ausgehärtet werden. Nach dem Trocknen ist es für Glasfaser, die für Matten vorgesehen ist, üblich, diese durch Aufspulen mehrere üblicherweise paralleler Stränge zu aufgespulten Packungen zusammen zu fassen.

[0034] Vorzugsweise werden die Matten der vorliegenden Erfindung aus Strängen gebildet, die in diskontinuierliche Längen gehackt worden sind. Kommerziell erhältliche Zerkacker können verwendet werden, wie der Model 90 Zerkacker von Finn und Fram, Inc. Eine nützliche Vorrichtung und Verfahren zur Ausbildung einer Schicht zerkackter Stränge wird in Loewenstein (oben) auf den Seiten 293 – 303 offenbart, welche hiermit durch Referenzieren aufgenommen werden.

[0035] Ein antistatisches Mittel, beispielsweise ein Amin, Amid oder quaternäres Salz wie Sojadinethyl- und Ethylammoniummethosulfat, kann auf die Filamente oder Stränge vor dem Deponieren auf dem Förderband aufgetragen werden, wenn dies wünschenswert ist.

[0036] Die Matte kann unter Verwendung einer Mattenbildungsvorrichtung, die einen oder mehrere Faserstrangzulieferer umfasst wie sie auf dem Gebiet bekannt sind hergestellt werden. Vorzugsweise umfasst der Strangzulieferer eine Vielzahl von herstellenden- und liefernden Packen, die auf einem Behälter aufgesetzt sind. Herkömmliche zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Behälter werden bei Loewenstein (oben) auf Seite 315 gezeigt, welche hiermit durch Referenzieren aufgenommen wird. Die Zulieferpackungen können so gewunden sein, dass der Strang von der Innenseite des Zulieferpackung oder von außerhalb der Zulieferpackung entnommen werden kann.

[0037] Die Matte kann mit geringen Mengen gleichlaufender Glasfasern, thermoplastischen Fasern und / oder

Gewebe kombiniert werden. Der Zweck dieser zusätzlichen Fasern ist es, eine zeitweilige Festigkeit der Matte während der Herstellung vor der Laminierung zur Verfügung zu stellen. Die gleichlaufenden Stränge können von einem Behälter mit einer Vielzahl von Zulieferpackungen zur Ausrichtung der gleichlaufenden Stränge in allgemeiner paralleler und koplanarer Anordnung ausgegeben werden. Die gleichlaufenden Stränge und / oder Gewebe können zwischen Schichten der Matte oder benachbart zur Oberseite oder Unterseite der Matte wie gewünscht positioniert werden. Die Matte der vorliegenden Erfindung kann Fasern umfassen, die ausschließlich Glasfasern sind, aber in einigen Fällen ist es bevorzugt, zusätzlich zu den Glasfasern eine geringe Menge von Fasern, welche andere als Glasfasern sind („Nicht-Glasfasern“) mit zu umfassen. Die Nicht-Glasfasern können mit den Glasfasern in der Matte verschnitten werden oder sie können in der Form eines Trägernetzes (z. B. ein nicht gewebtes Gewebe), auf welche die Glasfasermatte abgelegt wird, vorliegen. In einigen Fällen kann die Matte auf eine Temperatur, bei welcher die Nicht-Glasfasern mindestens teilweise schmelzen, erhitzt werden, wodurch die Mattenstruktur zusammengebunden wird. Ein große Vielzahl kommerziell erhältlicher Fasern sind für diesen Zweck geeignet, einschließlich synthetischer Polymere wie Polyamide, Polyester, Acrylsäuren, Polyolefine, Polyurethane, Vinylpolymere, Derivate und Mischungen davon.

[0038] Nicht einschränkende Beispiele von Polyamidfasern, die als ergänzenden Nicht-Glasfasergehalt der Matte nützlich sind, umfassen Nylonfasern, so wie Nylon 6 (ein Polymer des Caprolaktams, welches einen Schmelzpunkt von ungefähr 223 °C hat) und Nylon 6,6 (ein Kondensationsprodukt der Adipinsäure und Hexamethylethylendiamin, das einen Schmelzpunkt von ungefähr 264 °C hat). Geeignete Nylons sind kommerziell bei E. I. du Pont de Nemours und Company of Wilmington, Delaware, und BASF Corp. aus Parsippany, New Jersey erhältlich. Andere nützliche Polyamide umfassen Aramide wie KEVLAR, das von DuPont erhältlich ist.

[0039] Thermoplastische Polyestertasern, die als ergänzenden Nicht-Glasfaser in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen solche, die aus mindestens 85 Gewichtsprozent eines Esters eines dihydriischen Alkohols und Terephthalsäure wie Polyethylenterephthalat bestehen, das bezugnehmend auf Hawley' s Condensed Chemical Dictionary (12th Ed. 1993) auf Seite 934 einen Schmelzpunkt von ungefähr 265 °C hat. Beispiele umfassen DRACON, das bei DuPont erhältlich ist, und FORTREL, das bei Hoechst Celanese Corp. aus Summit, New Jersey, erhältlich ist.

[0040] Andere Fasern, die als ergänzende Nicht-Glasfaser in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen solche, die aus Acrylsäurepolymeren wie Polyacrylnitrilen mit mindestens ungefähr 35 Gewichtsprozent Acrylnitrileinheiten, und vorzugsweise mindestens ungefähr 85 Gewichtsprozent bestehen, die mit anderen Vinylmonomeren, wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, Vinylpyridin, Acrylester oder Acrylamid copolymerisiert werden können.

[0041] Nützliche Polyolefinfasern bestehen im Allgemeinen aus mindestens 85 Gewichtsprozent Ethylen, Propylen, oder anderen Olefinen.

[0042] Fasern, die aus Vinylpolymeren gebildet werden, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, können aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen und Polyvinylalkohol gebildet werden.

[0043] Weitere Beispiele thermoplastischer fasertähiger Materialien, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind fasertähige Polyimide, Polyethersulfone, Polyphenylsulfone; Polyetherketone, Polyphylenoxide, Polyphylensulfide und Polyacetate.

[0044] Andere ergänzende Nicht-Glasfasern, die in der Matte vorliegen können, umfassen natürliche Fasern wie Baumwolle oder Jute, welche als Niedrigpreis – Füllstoff dienen können, und anorganische Fasern wie polykristalline Fasern, Keramiken, einschließlich Siliziumcarbid, und Kohlenstoff oder Graphit. Es sollte offensichtlich sei, dass die Nicht-Glasfasern Kombinationen der oben beschriebenen Fasern mit umfassen können sowie Fasern, die aus Verschnitten oder Copolymeren der oben beschriebenen Materialien gebildet werden können.

[0045] Die Matte kann mit einem Klebstoff oder polymeren Bindemittelmaterial behandelt oder beschichtet werden, um die Festigung der Matte vor oder nach der Verwicklung zu fördern, obwohl die Verwendung eines Bindemittels nicht bevorzugt ist. Nicht einschränkende Beispiele von nützlichen polymeren Bindemitteln umfassen Polyvinylacetat, Polyester und Polypropylen. Geeignete polymere Bindemittel können in der Form eines Pulvers, einer Faser oder einer Emulsion, wie gewünscht, vorliegen. Die Bindemittel werden mit der Matte durch Anwendung von Hitze und Druck verbunden, sowie durch das Durchführen der Matte zwischen erhitzten glättenden Rollen.

[0046] Nachdem die Matte ausgebildet worden ist, wird sie einem Nadelverfahren ausgesetzt. Die Glasfila-

mente und Glasfaserstränge der Matte (ebenso wie jegliche ergänzenden Fasern) werden durch das Aussetzen der Matte in einem Nadelverfahren vermischt. Das Nadeln kann unter Verwendung einer herkömmlichen Nadelvorrichtung, wie sie in der Glasfaserverstärkungsindustrie verwendet wird, durchgeführt werden, wobei die Matte zwischen Nadelbrettern in Abständen durchgeführt wird. Ein Beispiel einer solchen Vorrichtung wird in dem U. S. Patent Nr. 4,277,531 (Picone) des Anmelders offenbart, das hiermit durch Referenzieren aufgenommen wird. Ein Beispiel einer geeigneten Nadelmaschine ist das Modell NL 9, das von der Textilmaschinenfabrik Dr. Ernest Fehrer AG in Deutschland kommerziell erhältlich ist. Die Matte in der vorliegenden Erfindung wird von beiden Seiten entweder durch den zweifachen Einsatz einer einseitigen Nadelvorrichtung oder durch den Einsatz eines doppelseitigen Nadlers genadelt. Ein besonderes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, dass sich das Nadeln auf einer Seite der Matte von dem auf der gegenüberliegenden Seite unterscheidet, wie vollständiger unten ausgeführt wird.

[0047] Bei dem Nadelvorgang wird eine Vielzahl der auf Abstand gesetzten Nadeln verwendet, um die Monofilamente oder Stränge der Matte zu verwickeln oder zu verflechten, um die mechanische Stärke und Integrität der Matte zu vermitteln. Der Nadelvorgang kann herkömmliche Nadeln verwenden, die mit Widerhaken, die abwärts zur Nadelspitze ausgerichtet sind, konstruiert sind, wobei Fasern in die Matte geflochten werden, wenn die Nadel abwärts durch die Matte stößt. Bei dem Aufwärtshub setzt dieser Nadeltyp die Faser im allgemeinen frei. Obwohl Nadeln mit abwärts gerichteten Widerhaken bevorzugt werden, ist die Verwendung umgekehrter Nadelwiderhaken (z. B. aufwärts gerichteter) von der vorliegenden Erfindung nicht ausgeschlossen. Obwohl die vorliegende Erfindung nicht auf eine bestimmte Nadelkonfiguration eingeschränkt ist, wurde die Erfindung erfolgreich mit einem konventionellen Nadeldesign mit drei Lagen von Widerhakengruppen, die räumlich getrennt entlang des Nadelschafts angebracht waren, wobei drei Widerhaken in jeder Gruppe um den Schaft herum angeordnet waren, durchgeführt. Vorzugsweise bewegt sich die Nadelstärke in einem Bereich eines Masses von ungefähr 32 bis ungefähr 19, wobei eine Kombination der 25er und 32er „Maß“-Nadeln bevorzugt ist.

[0048] Die Begriffe „horizontal“ und „waagrecht“, wie sie hier verwendet werden, beziehen sich auf eine Ebene im Allgemeinen parallel zur Hauptebene der Matte, welche typischerweise parallel zum Grund ist. Die Begriffe „vertikal“ oder „senkrecht“, „abwärts“ und „aufwärts“, wie sie hierin verwendet werden, beziehen sich auf eine Richtung, die allgemein normal zum Horizontalen liegt. Es sollte verständlich sein, dass diese spezifischen Richtungsbegriffe verwendet werden, um den Nadelvorgang leicht zu beschreiben, um die übliche Orientierung der Nadelvorrichtung wiederzugeben, und um die Richtungen relativ zu jeder anderen zu definieren; aber diese Orientierungen sind keine Einschränkungen des Verfahrens.

[0049] Bei dem Abwärtsnadelhub stechen die Nadeln des oberen Nadelbretts durch die Matte und in im Allgemeinen zylindrischen Öffnungen in einem Stützbrett, das die Matte unterstützt. Abhängig von der Nadeltiefe führen eine oder mehrere der Lagen der Widerhaken vollständig durch die Matte und Öffnungen des Stützbretts hinein. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, ist, wenn ein Drei-Lagen-Nadeldesign verwendet wird, bevorzugt, dass mindestens zwei der Lagen der Widerhaken durch die Matte und darüber hinaus stoßen. Besonders bevorzugt stoßen alle drei Widerhakengruppen durch die Matte. Die Distanz, welche die Nadeln über die Matte hinaus und in die Öffnungen des Stützbretts stoßen, wird als „Nadeltiefe“ bezeichnet.

[0050] Während des aufwärts führenden Rückzughubs werden die Nadeln nach Verlassen der Matte durch eine Vielzahl von üblicherweise zylindrischen Öffnungen in eine metallische Stripperplatte geführt, die oberhalb der Matte während des Nadelvorgangs unterstützt wird. Die Filamente und Stränge werden somit von den Widerhaken durch die Stripperplatte abgezogen, und die Matte wird nach dem Abwärts- und Aufwärtshub der Nadel in der horizontalen Richtung weitergeführt.

[0051] Das Nadelbrett kann mit einer Häufigkeit von ungefähr 80 bis ungefähr 3000 Hüben pro Minute hin- und herbewegt werden (ein Hub ist eine vollständige Abwärts- und Aufwärtsbewegung). Der Nadler ist mit Rollen ausgestattet, um die Matte während des Nadelns in der horizontalen Richtung vorwärts zu treiben. Bei langsamen Frequenzen kommt es zur Weiterführung periodisch in den Intervallen zwischen den Stößen der Nadeln. Bei schnelleren Frequenzen nähert sich die Weiterführung einer kontinuierlichen Bewegung an.

[0052] Die Länge der Nadel und die Tiefe des Eindringens der Nadel durch die Matte während ihres Durchgangs durch den Nadler und somit das Ausmaß, in dem die Filamente und Stränge in einer üblicherweise vertikalen Richtung durch die Matte geflochten werden, bewirkt die Schlagfestigkeit des Verbundstoffes, der die Matte als Verstärkung in sich aufgenommen hat.

[0053] Die Eindringtiefe der Nadeln in die Öffnungen der Stützplatte bewegen sich in einem Bereich von un-

gefähr 2 bis ungefähr 30 Millimetern. In einem typischen Nadelprozess kann die in den Nadler eintretende Matte eine Gesamtdurchschnittsstärke von ungefähr 2 bis zu ungefähr 100 Millimetern haben. Nach dem Durchgang durch den Nadler kann die Matte eine komprimierte Gesamtdurchschnittsdicke von ungefähr 2,5 bis zu ungefähr 25 Millimetern (ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 Inch) haben. Das Nadelverfahren wird in mehr Detail in dem U. S. Patent Nr. 4,335,176 (Baumann) des Anmelders beschrieben, das hiermit durch Referenzieren aufgenommen wird. Das Gewicht einer Matte bewegt sich nach dem Nadeln in einem Bereich von ungefähr 200 bis zu ungefähr 2000 Gramm pro Quadratmeter.

[0054] Die Dichte der Nadelstiche in einer Matte ist eine weitere Variable, die die Verstärkungseigenschaften der Matte beeinflusst. Generell kann sich die Nadeleinstichdichte in einem Bereich von ungefähr 6 bis zu ungefähr 600 Einstiche pro Quadratzentimeter bewegen (ungefähr 40 bis zu ungefähr 600 Einstiche pro Quadratinch). Ein besonders vorteilhaftes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist, dass die Einstichdichte von der einen Seite der Matte zu anderen variiert. Die Einstichdichtendifferenz kann sich in Übereinstimmung mit dem gewünschten Eigenschaften ändern. In der Theorie gibt es keine Minimaldifferenz, aber nennenswerte Vorteile werden üblicherweise realisiert, wenn die Einstichdichte auf einer Seite mindestens 5 Prozent größer als auf der anderen ist, vorzugsweise mindestens 10 Prozent mehr. Besonders vorteilhafte Ergebnisse sind mit besonderen Ausführungsformen der Matten mit einer Dichtedifferenz im Bereich von 20 bis 40 Prozent erreicht worden. Theoretisch wurde keine obere Grenze bestimmt, aber mechanische Beschränkungen können es schwierig machen, Unterschiede von mehr als ungefähr 50 Prozent mit einem herkömmlichen Nadler zu erreichen.

[0055] Die fertige Matte kann verwendet werden, um ein polymeres Matrixmaterial zu verstärken, um einen polymeren Verbundstoff durch jedes auf dem Gebiet bekannte Verfahren zu bilden, zum Beispiel durch Presswerkzeug. Die Auswahl des thermoplastischen Materials ist nicht Teil dieser Erfindung; es kann jedes der geeigneten thermoplastischen Materialien, die in der verstärkenden Verbundstoffindustrie verwendet werden, eingesetzt werden. Übliche Arten polymerer thermoplastischer Matrixmaterialien, die für diesen Zweck verwendet werden, umfassen Polyolefine, Polyamide, thermoplastische Polyurethane, thermoplastische Polyester, Acrylsäurepolymere, Vinylpolymere, Derivate und Mischungen davon.

[0056] Nicht einschränkende Beispiele nützlicher Polyolefine umfassen Polyethylen, kettenverlängertes Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polyisopren und Polypenten, Polymethylpenten, Polytetrafluorethylen und Neopren.

[0057] Nützliche Polyamide umfassen Nylon wie Nylon 6 (ein Polymer des Caprolactams), Nylon 12 (welches aus Butadien hergestellt werden kann), Nylon 66 (ein Kondensationsprodukt der Adipinsäure und Hexamethylendiamin), Nylon 10 und Nylon 12, wie sie kommerziell von DuPont erhältlich sind. Andere Beispiele von nützlichen Polyamiden umfassen Polyhexamethylenadipamid und Aramide wie KEVLAR, das kommerziell von DuPont erhältlich ist.

[0058] Geeignete thermoplastische Polyurethane sind Kondensationsprodukte eines Polyisocyanatmaterials und eines hydroxylhaltigen Materials wie Polyol und umfassen zum Beispiel ESTANE- und TEXIN- Polyurethane, die kommerziell von B. F. Goodrich aus Toledo, Ohio und Bayer erhältlich sind.

[0059] Thermoplastische Polyester, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat. Acrylsäurepolymere, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen Polyacrylate, Polyacryamide und Polyacrylnitrile wie Nitrilgummi, ein.

[0060] Nützliche Vinylpolymere umfassen Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Ethylenvinylacetat – Copolymere wie ELVAX, das kommerziell von DuPont erhältlich und Polystyrol.

[0061] Thermoplastische elastomere Materialien, die als Matrixmaterial in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen Styrolbutadiengummis, Styrolacrylnitril – Copolymere, wie LUSTRAN, das kommerziell von Monsanto aus St. Louis, Missouri erhältlich ist, Styrolbutadien-Styrol – Copolymere und Acrylnitrilbutadien – Styrol – Copolymere wie CYCOLAC oder BLENDAX, welche kommerziell von GE Plastics aus Pittsfield, Massachusetts, erhältlich sind.

[0062] Weitere Beispiele nützlicher thermoplastischer Materialien umfassen Polyimide, Polyethersulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherketone, Polyphenylenoxide, Polyphenylensulfide, Polyacetate, Polyvinylchloride und Polycarbonate. Ebenso mitumfasst als geeignete thermoplastische Materialien sind alle der oben genannt-

ten Thermoplasten, die durch eine ungesättigtes Monomer modifiziert sind.

[0063] Andere Komponenten, die in dem polymeren Matrixmaterial und der verstärkenden Matte in dem Verbundstoff mitumfasst sein können, sind beispielsweise Farbmittel, Pigmente, Schmiermittel oder Prozesshilfen, ultraviolette Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, andere Füllstoffe und Streckmittel.

[0064] Die Matte und das polymere Matrixmaterial kann in einen Verbundstoff durch eine Vielzahl von Verfahren geformt werden, welche in Übereinstimmung mit dem Typ des verwendeten polymeren Matrixmaterials und anderen Faktoren variieren kann. Thermoplastische Verbundstoffe können durch zuerst das Zusammenfügen eines Laminats der Matte und des thermoplastischen Materials und dann durch Presswerkzeug oder durch Prägung des Laminates gebildet werden. Um das Laminat zu bilden, kann das thermoplastische Material in die Matte imprägniert werden, und danach kann die imprägnierte Matte in einem Ofen, wie einem herkömmlichen kontinuierlichen Ofen bei einer Temperatur von ungefähr 190 °C bis 300 °C für ungefähr 7 Minuten erhitzt werden. Das Laminat kann in eine Form überführt werden und unter Druck auf eine Temperatur, die mit dem ausgewählten Harz variieren kann, erhitzt werden. Für Polypropylen kann beispielsweise die Ausformungstemperatur ungefähr 65 °C sein. Der Druck zur Formung solcher Lamine kann ungefähr 14 Megapascal sein. Ein Fachmann auf dem Gebiet würde verstehen, dass Laminierungs- und Ausformtemperaturen und Druck in Übereinstimmung mit den Dimensionen und der Struktur des Verbundstoffes der gebildet wird, und dem jeweiligen thermoplastischen Matrixmaterial variiert.

[0065] Ein Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung einer Matte, die adaptiert ist, ein polymeres Matrixmaterial zu verstärken, bedingt eine Imprägnierung mit einem thermoplastischen Matrixmaterial wenigstens eines Teils einer Matte, die wie oben beschrieben asymmetrisch genadelt worden ist. Das thermoplastische Matrixmaterial wird auf eine geeignete Temperatur erhitzt, um die Matte zu durchdringen und wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt, um einen verstärkten thermoplastischen Verbundstoff zu erhalten. Dieser Verbundstoff kann anschließend durch Prägung oder andere Pressvorgänge, wie sie auf dem Gebiet bekannt sind, geformt werden.

[0066] Das Folgende ist ein Beispiel einer Matten, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, die auf Leistungseigenschaften mit einer kommerziell erhältlichen Matte verglichen wird, von der angenommen wird, dass sie durch ein einheitliches, doppelseitiges Nadelverfahren wie es im U. S. Patent 4,885,205 (Wahl et al.) offenbart wird, hergestellt wurde.

Beispiel 1

[0067] Eine Matte wurde aus zerhacktem Glasfaserstrang hergestellt, der aus Herstellpackungen in einer herkömmlichen Mattenbildungsmaschine wie oben beschrieben zugeführt wurde. Zerhacken mit langen Messern wurde verwendet, um die zerhackten Stränge von ungefähr 2 Inches (5.08 Zentimeter) Länge zu produzieren. Die zerhackten Stränge wurden auf einen Träger nicht-gewebten Polypropylengewebes gelegt. Die Matte war auf der oberen Seite (gegenüber vom Träger) wie folgt genadelt:

Elf Reihen aus 32er Maß Filzstoffnadeln auf der Zuführseite.
Siebenundzwanzig Reihen aus 25er Maß Filzstoffnadeln auf der Ausgangsseite.
Nadeldichte: 42 Stiche / cm² (270 Stiche / In²).
Nadeltiefe: 11,43 Millimeter (0,45 Inch).

[0068] Nadelbedingungen auf der Rückseite waren wie folgt:

Elf Reihen aus 32er Maß Filzstoffnadeln auf der Zuführseite.
Siebenundzwanzig Reihen aus 25er Maß Filzstoffnadeln auf der Ausgangsseite.
Nadeldichte: 57 Stiche / cm² (342 Stiche / In²).
Nadeltiefe: 10,16 Millimeter (0,40 Inch).

[0069] Die genadelte Matte hatte folgende physikalische Eigenschaften: Mattengewicht von 83.63 Gramm pro Quadratfuß (Durchschnitt von acht Proben von je einem Quadratfuß), Loft von 6.35 Millimeter (Durchschnitt von acht Proben), Bruchfestigkeit in der Maschinenrichtung von 37.9 Newton (Durchschnitt von zehn Proben) und Bruchfestigkeit in der querlaufenden Richtung von 24.5 Newton (Durchschnitt von zehn Proben). Mattenloft wurde als die Höhe der Matte gemessen, wenn ein 2.25 Kilogramm Gewicht auf einer einen Quadratfuß großen Fläche der Matte abgestellt wurde. Bruchfestigkeit wurde mit einem 3 Inch (7.6 Zentimeter) mal 9 Inch (22.9 Zentimeter) großen Probekörper in seiner Längsdimension mit einem Chatillon Kraft-Testmessgerät,

Model UTSM mit einem 6.5 Inch Abstand gemessen.

Vergleichstest

[0070] Die Laminatleistung der Matte von Beispiel 1 wurde mit einer kommerziell erhältlichen Matte von BASF verglichen, die mit dem Produktcode B100F40 gekennzeichnet ist. Von der kommerziellen Vergleichsmatte wird angenommen, dass sie auf beiden Seiten mit symmetrischem Nadeln auf beiden Seiten, wie es in dem Verfahren in dem U. S. Patent 4,885,205 beschrieben wird, genadelt wurde. Verbundstofflamine wurden Maten des Beispiels 1 und den Vergleichsmatten mit der gleichen Konstruktion und den gleichen Laminierprozessschritten hergestellt. Jedes Laminat war ein alternierendes „Sandwich“ zweier Maten und drei Folien Polypropylen von Borealis Industries AB. Jedes Verbundstofflaminat wurde den Leistungstests mit den folgenden Ergebnissen unterzogen.

	Beispiel 1	Vergleichsprobe
Glassinhalt, % (DIN / EN 60)	38,8	39,0
Dichte, g / cm ³ (DIN 53479)	1,2	1,23
Bruchfestigkeit, Mpa (Psi) (DIN/EN 61)	92,8 (13456)	84 (12200)
Bruchmodul, Gpa (Ksi) (DIN/EN 61)	6,7 (966)	5,8 (846)
Zugdehnung, % (DIN 53457)	2,0	2,4

Biegefestigkeit, MPa (Psi) (DIN 53457)	146 (21170)	149 (21692)
Biegemodul, GPa (Ksi) (DIN 53457)	5,6 (811)	5,5 (792)
Aufprallwiderstandsfähigkeit KJ/m ² (Fuß-Pfund/Inch ²), Flatwise Charpy – DIN 53453)	83 (39)	72 (34)
Rippenstärke, MPa(Ksi)	117 (17,0)	85 (12,3)
Rippenfüllung, Spitze, %	30,4	29,7
Rippenfüllung, Spitze/Boden, %	78,0	72,7
Viskosität, Megapoise	55	55
Laminatloft, mm (Inch)	19,1 (,75)	17,8 (0,70)

[0071] Rippenstärken-, Rippenfüllungs-, und Rippenfüllungsverhältnistests wurden auf einer regulären 12,5 Inch mal 12,5 Inch großen Plattenpressmaschine ausgeführt. Die Platte umfasste eine 1,5 Inch große und 0,125 Inch dicke Rippe, welche senkrecht von der Ebene der Platte zu dem Mittelpunkt der vollen 12,5 Inch

Länge der Platte läuft. Vier Rippenplatten wurden für jeden Versuch geformt. Nach dem Ausformen der Platten wurde die Biegefestigkeit in Übereinstimmung mit ASTM D790 getestet, deren Ergebnisse oben als „Rippenstärke“ berichtet werden. Dann wurden die Rippen aus jeder Platte ausgeschnitten und weiteren Tests unterzogen. Jede Rippe wurde in Längsrichtung in drei 0,5 Inch große Streifen geschnitten, welche die distale Kante der Rippe (die „Spitze“), den Mittelpunkt der Rippe und den Boden der Rippe (am nächsten zu der Hauptebene der Platte) repräsentieren. Die Gewichtsprozent des Glases in jedem Streifen wurde durch Harzausbrennen bestimmt. Der Glasgehalt des Spitzenstreifen wird oben als „Rippenfüllung in der Spitze“ bezeichnet. Auch wird oben das Verhältnis von Glasgehalt in dem Spitzenstreifen zum Bodenrippenstreifen aufgelistet. („Rippenfüllung, Spitze/Boden“). Die höhere Rippenstärke, Rippenfüllung in der Spitze und die Werte des Spitze/Boden-Verhältnisses für Beispiel 1 im Vergleich zur kommerziellen Matte, zeigen einen verbesserten Fluß mit der Matte der vorliegenden Erfindung.

[0072] Auf andere Variationen und Modifikationen, wie sie Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind, kann innerhalb des Umfangs der Erfindung, wie sie durch die folgenden Ansprüche definiert wird, zurückgegriffen werden.

Patentansprüche

1. Matte enthaltend Glasfasern, die ausgestaltet ist, um ein polymeres Matrixmaterial zu verstärken, wobei die Matte eine erste Hauptoberfläche und eine zweite Hauptoberfläche aufweist und die Matte von der ersten Hauptoberfläche mit einer ersten Dichte von Nadelstichen pro Einheitsfläche genadelt ist und von der zweiten Hauptoberfläche mit einer zweiten Dichte von Nadelstichen pro Einheitsfläche genadelt ist, die größer ist als die erste Dichte.

2. Matte nach Anspruch 1, wobei die zweite Dichte wenigstens 5 Prozent größer ist als die erste Dichte.

3. Matte nach Anspruch 1, wobei die zweite Dichte wenigstens 20 Prozent größer ist als die erste Dichte.

4. Matte nach Anspruch 1, wobei die Höhe der Faserspitzen, die durch das Nadeln erzeugt werden und aus der ersten Hauptoberfläche heraustreten, sich um nicht mehr als 40 Prozent von denen unterscheidet, die aus der zweiten Hauptoberfläche heraustreten.

5. Verfahren zur Herstellung einer Matte, die Glasfasern enthält und angepasst ist, um ein polymeres Matrixmaterial zu verstärken, wobei das Verfahren umfasst:

Zuführen einer Matte mit einer ersten Hauptoberfläche und einer zweiten Hauptoberfläche zu einer Nadelstation, Durchführen eines ersten Nadelvorgangs an der Matte von der ersten Hauptoberfläche aus mit einer ersten Dichte von Nadelstichen pro Einheitsfläche

und Durchführen eines zweiten Nadelvorgangs an der Matte von der zweiten Hauptoberfläche aus mit einer zweiten Dichte von Nadelstichen pro Einheitsfläche, die größer ist als diese erste Dichte.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei dieser erste Nadelvorgang und dieser zweite Nadelvorgang im Wesentlichen gleichzeitig durchgeführt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei dieser erste Nadelvorgang und dieser zweite Nadelvorgang im Wesentlichen nacheinander durchgeführt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Nadelkonstruktion von wenigstens einigen der Nadeln, die in diesem ersten Nadelvorgang verwendet werden, sich von der Konstruktion der Nadeln, die in dem zweiten Nadelvorgang verwendet werden, unterscheidet.

9. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die zweite Dichte wenigstens 25 Prozent größer ist als die erste Dichte.

10. Verfahren nach Anspruch 5, wobei bei dem ersten Nadelvorgang die Nadeln durch die Matte mit einem Abstand durchgeführt werden, der sich von dem in dem zweiten Nadelvorgang unterscheidet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Abstand der Nadeleindringung in dem ersten Nadelvorgang größer ist als der in dem zweiten Nadelvorgang.

12. Verbundstoff eines thermoplastischen polymeren Materials, das mit einer Glasfasermatte verstärkt ist,

wobei die Matte eine erste Hauptoberfläche und eine zweite Hauptoberfläche aufweist und die Matte von der ersten Hauptoberfläche mit einer ersten Dichte von Nadelstichen pro Einheitsfläche genadelt ist und von der zweiten Hauptoberfläche mit einer zweiten Dichte von Nadelstichen pro Einheitsfläche genadelt worden ist, die größer ist als diese erste Dichte.

13. Verbundstoff nach Anspruch 12, wobei das thermoplastische polymere Material Polypropylen enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen