(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
2. Juli 2015 (02.07.2015)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/097097 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 5/24 (2006.01) *C08J 9/36* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/078833

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Dezember 2014 (19.12.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 227 142.5
23. Dezember 2013 (23.12.2013) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **NIEPEL, Andreas**; Zeppelinstrasse 41, 28309 Bremen (DE). **HARTWIG, Andreas**; Beckstr. 10e, 27721 Ritterhude (DE). **PESCHKA, Manfred**; Luisental 2a, 28359 Bremen (DE). **LÜHNING, Andreas**; Koppelweg 39, 26180 Rastede (DE). **KOWALIK, Thomas**; Schönauenstr. 24, 28357 Bremen (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**; Theresienhöhe 11a, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: PREPREGS HAVING PROLONGED STABILITY, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF AND USES OF THE PREPREGS

(54) Bezeichnung : LANGZEITSTABILE PREPREGS, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNGEN DER PREPREGS

(57) Abstract: The invention relates to the impregnation or textile fibers (for example in the form of mats, fibers, yarns, wovens, nonwovens) with an aqueous formulation comprising a dispersion of at least one reactive resin and at least one crosslinking agent. The formulation is especially free of volatile organic solvents. After the impregnated textile has been dried, the result is an uncrosslinked, efficiently meterable, contamination-free, further-processible, fiber-reinforced textile semifinished product (prepreg). The latter is storage-stable, non-tacky and flexible at room temperature, and hence can be rolled up without separation film. The prepreg can rapidly be crosslinked permanently in a further step by means of the action of heat, and optionally with the assistance of pressure and/or radiation (e.g. UV light), to give a fiber-reinforced plastic having high strength and good chemical resistance, and is suitable inter alia for the production of structural components in motor vehicle construction.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Imprägnierung von textilen Fasern (z.B. in Form von Matten, Fasern, Garnen, Geweben, Vliesen) mit einer wässrigen Zubereitung, enthaltend eine Dispersion mindestens eines Reaktivharzes und mindestens ein Vernetzungsmittel. Die Zubereitung ist insbesondere frei von flüchtigen organischen Lösemitteln. Nach der Trocknung des imprägnierten Textils entsteht ein unvernetztes, gut dosierbares, kontaminationsfreies, weiterverarbeitbares, faserverstärktes textiles Halbzeug (Prepreg). Dieses ist bei Raumtemperatur lagerstabil, nicht klebrig, flexibel und damit ohne Trennfolie aufrollbar. Das Prepreg kann in einem weiteren Schritt mittels Einwirkung von Wärme, sowie ggf. unterstützend mittels Druck und/oder Bestrahlung (z.B. UV-Licht), schnell zu einem faserverstärkten Kunststoff mit hoher Festigkeit und guter Chemikalienbeständigkeit dauerhaft vernetzt werden und ist u. a. für die Herstellung von Strukturbauteilen im Fahrzeugbau geeignet.

WO 2015/097097 A1

Langzeitstabile Prepregs, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendungen der Prepregs

Die Erfindung betrifft die Imprägnierung von textilen Fasern (z.B. in Form von Matten, Fasern, Garnen, Geweben, Vliesen) mit einer wässrigen Zubereitung, enthaltend eine Dispersion mindestens eines Reaktivharzes und mindestens ein Vernetzungsmittel. Die Zubereitung ist insbesondere frei von flüchtigen organischen Lösemitteln. Nach der Trocknung des imprägnierten Textils entsteht ein unvernetztes, gut dosierbares, kontaminationsfreies, weiterverarbeitbares, faserverstärktes textiles Halbzeug (Prepreg). Dieses ist bei Raumtemperatur lagerstabil, nicht klebrig, flexibel und damit ohne Trennfolie aufrollbar. Das Prepreg kann in einem weiteren Schritt mittels Einwirkung von Wärme, sowie ggf. unterstützend mittels Druck und/oder Bestrahlung (z.B. UV-Licht), schnell zu einem faserverstärkten Kunststoff mit hoher Festigkeit und guter Chemikalienbeständigkeit dauerhaft vernetzt werden und ist u. a. für die Herstellung von Strukturbauteilen im Fahrzeugbau geeignet.

Faserverstärkte Kunststoffe werden zunehmend für strukturelle Bauteile, in Anwendungen in der Industrie und Freizeit eingesetzt. Die Technologie findet derzeit vornehmlich im Motorsport-, Raumfahrt-, sowie im Schienenfahrzeug- und Flugzeugbau Anwendungen. Hier führen bereits geringe Gewichtsunterschiede zu Einsparungen beim Energie- und Kraftstoffverbrauch. Große Distanzen in Verbindung mit langen Produktlebenszyklen führen trotz der Kostenintensität (u. a. verursacht durch die Lagerbedingungen, Umweltschutz, Arbeitsschutz, einen geringen Automatisierungsgrad und lange Verarbeitungszeiten) zu einem entscheidenden Wettbewerbsvorteil gegenüber konventionellen Werkstoffen wie Stahl, Aluminium oder Holz.

Faser-Kunststoffmatrix-Zusammensetzungen werden im Allgemeinen als "Faserverbundkunstoffe" oder einfach "Verbundkunststoffe" bezeichnet. Eine Vielzahl unterschiedlicher Kombinationen ist bereits in der Literatur beschrieben und befindet sich im Gebrauch. Die Faser kann hierbei eine Natur- oder Kunstfaser sein, Ihre Orientierung ist maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts mitverantwortlich.

Die Kunststoffmatrix, in der die Fasern eingebettet sind, kann ein thermoplastischer oder duroplastischer Kunststoff sein. Dieser fixiert die Faser gegen Verrutschen und schützt sie vor Umwelteinflüssen (z.B. Chemikalien, Wasser, Lösungsmittel, Säuren und Laugen). Bei den Strukturbauteilen dominieren duromere Harzsysteme. Oftmals werden die Fasern und die reaktive Harzmasse vereinigt und direkt im Anschluss gehärtet, um als Endprodukt den faserverstärkten Kunststoff zu bilden.

Alternativ dazu können die Fasern und das Harz mit geeigneten Härtern kombiniert und in einem ungehärteten Zustand gelagert werden. Die Vernetzung zum faserverstärkten Kunststoff erfolgt typischerweise erst zu einem späteren Zeitpunkt. Diese Methode vorimprägnierte, ungehärtete, textile Halbzeuge herzustellen wird im Allgemeinen als "Prepreg-Verfahren" bezeichnet.

Ein Prepreg umfasst typischerweise eine textile Verstärkung, die in eine ungehärtete reaktive Harzmatrix eingebettet ist. Die duroplastisch vernetzbare Matrixharzmasse besteht typischerweise aus einem oder mehreren flüssigen (viskosen) di- oder polyfunktionellen Epoxidharzen und einem oder mehreren

sauren oder aminischen Härtern. Die ungehärtete Harzmatrix kann auch Additive wie Beschleuniger, Schlagzähmodifizierer, Flammschutzmittel, Füllstoffe und dergleichen enthalten. Im Allgemeinen werden Epoxy-Prepregs bei Temperaturen im Bereich von 50 °C bis 200 °C zum Faserverbundkunststoff gehärtet.

Epoxidharz-Prepregs sind aufgrund der Anwesenheit von Härtern und Beschleunigern in der Harzmatrix nur eine begrenzte Zeit lagerstabil. Zum Beispiel hat ein Prepreg, bei dem in der Epoxidharzmatrix 1-Methylimidazol als Vernetzungsmittel eingesetzt wird und welches bei einer Temperatur von 60 °C vernetzt werden kann, eine Lagerstabilität bei Raumtemperatur von weniger als 2 Tagen und ist danach als lagerungsfähiges Halbzeug zur Herstellung eines faserverstärkten Kunststoffs unbrauchbar.

Um die vorzeitige Vernetzung solcher reaktiven Systeme zu bremsen, müssen diese Prepreg-Typen bei tiefen Temperaturen (ca. -20 °C) gelagert und vor der Weiterverarbeitung in formgebenden Werkzeugen aufgetaut werden. Die dazu nötige Temperaturerhöhung hat einen nachteiligen Einfluss auf die Topfzeit innerhalb derer ein Endprodukt mit hoher Güte hergestellt werden kann.

Zudem ist es wichtig, dass das Matrixharz während der Lagerung und Verarbeitung nicht aus der Faserverstärkung des Prepregs fließt bzw. sich das Matrixharz nicht von der Faser ablöst. Dies kann durch die Formulierung von teilweise festen oder hochviskosen Harzen (Harze hoher Molekulargewichte) erreicht werden (siehe US 6,787,237 B2).

Oft ist es wünschenswert, dass mindestens eine Seite des Prepregs eine gewisse Kontaktklebrigkeit aufweist. Dies wird in der US 6,787,237 B2 durch Zugabe niedermolekularer Stoffe erreicht. Die Kontaktklebrigkeit erleichtert in der Regel die Verarbeitung mehrerer Lagen Prepregs in formgebenden Werkzeugen (z.B. Ausrichtung von Fasern). Nachteilig ist der Einsatz von Trennfolien, die während der Lagerung ein Aneinanderkleben mehrerer Prepreg-Lagen verhindern soll.

Ein weiterer Nachteil ist die starke Kontamination von Arbeitsgeräten. Prepregs sind üblicherweise bei Raumtemperatur klebrig, weshalb die Verarbeitung mit einfachen textiltechnischen Methoden nicht möglich ist. Deshalb sind Prepregs nach dem Stand der Technik für Manufakturprozesse gut geeignet, aber nicht für die automatisierte Herstellung von Großserienprodukten.

Ferner ist es wünschenswert, dass das Prepreg eine gewisse Flexibilität aufweist, damit es in einem kontinuierlichen Prozess nach der Imprägnierung platzsparend aufgerollt, zu einem späteren Zeitpunkt kurz vor der Verarbeitung wieder abgerollt und formgebenden Werkzeugen zugeführt werden kann. Die Flexibilität wird meist durch viskose Harze oder wird im Fall von festen Harzen durch Beimischen niedermolekularer Substanzen d.h. Weichmachern erreicht (siehe z.B. US Patent 6,787,237 B2).

Ausgehend hiervon war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein textiles reaktiv aushärtbares Halbzeug mit klebfreier, d.h. bei Raumtemperatur nicht klebender Oberfläche, einer verbesserten Lagerstabilität, Flexibilität und Handhabung und ein Verfahren zu dessen Herstellung bereitzustellen. Ferner war es Aufgabe, Verwendungsmöglichkeiten des textilen Halbzeugs aufzuzeigen und einen Faserverbundwerkstoff bereitzustellen, der aus dem textilen Halbzeug herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird hinsichtlich eines Prepregs mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, bezüglich eines Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen Prepregs mit den Merkmalen des Patentanspruchs 12, bezüglich eines Faserverbundwerkstoffes, herstellbar aus dem erfindungsgemäßen Prepreg mit den Merkmalen des Patentanspruchs 17 sowie hinsichtlich Verwendungszwecke des Prepregs mit den Merkmalen des Patentanspruchs 18 gelöst. Die jeweilig abhängigen Patentansprüche stellen dabei vorteilhafte Weiterbildungen dar.

Erfindungsgemäß wird ein Prepreg bereitgestellt, das

a) mindestens ein textiles Halbzeug, das mindestens eine Faser ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstofffasern, Glasfasern und Naturfasern enthält oder daraus besteht;

b) mindestens eine zumindest teilweise ungehärtete reaktive Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein bei 25 °C festes Reaktivharz und mindestens ein wasserstabiles Vernetzungsmittel, wobei die Harzzusammensetzung die Faser zumindest bereichsweise benetzt,

enthält oder daraus besteht, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepreg hergestellt wird durch zumindest bereichsweise Benetzung des textilen Halbzeugs mit einer wässrigen Zubereitung der reaktiven Harzzusammensetzung enthaltend eine Dispersion des mindestens einen bei 25°C festen Reaktivharzes und mindestens ein wasserstabiles Vernetzungsmittel und anschließend zumindest teilweiser Trocknung des textilen Halbzeugs.

Das erfindungsgemäße Prepreg zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass es eine bei 25 °C nicht klebende Oberfläche aufweist. Dies kann dadurch bewerkstelligt sein, dass die ungehärtete reaktive Harzzusammensetzung eine Glasübergangstemperatur von > 25 °C aufweist.

Die Oberfläche der Fasern des textilen Halbzeugs im erfindungsgemäßen Prepreg ist dabei zumindest teilweise von einer reaktiven Harzzusammensetzung überzogen oder in diese eingebettet. In der Harzzusammensetzung liegen die Reaktivharze besonders bevorzugt in fester Form vor, die Vernetzungsmittel können dabei als Gemisch mit dem Reaktivharz vorliegen, aber auch in separater Form daneben. Überraschenderweise konnte festgestellt werden, dass durch Benetzung bzw. Imprägnierung der Fasern des textilen Halbzeugs mit einer wässrigen Zubereitung, die das Reaktivharz sowie ein Vernetzungsmittel enthält, ein Prepreg hergestellt werden kann, das eine klebfreie Oberfläche aufweist und zudem eine lange Lagerungsfähigkeit aufweist.

Erfindungsgemäß liegt die reaktive Harzzusammensetzung also in Form einer wässrigen Zubereitung vor oder wird zu einer solchen präpariert. Anschließend wird das textile Halbzeug mit dieser Zubereitung zumindest bereichsweise imprägniert und dann getrocknet. Unter der Bezeichnung „Prepreg“ wird somit erfindungsgemäß ein unvernetztes textiles Halbzeug verstanden, welches zumindest bereichsweise mit einem unvernetzten Polymer imprägniert ist. Das Prepreg kann in einem späteren Prozess zu einem Duromer ausgehärtet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Herstellungsverfahrens enthält die wässrige Zubereitung der reaktiven Harzzusammensetzung mindestens eine wässrige Dispersion des bei 25 °C festen Reaktivharzes und des wasserstabilen Vernetzungsmittels. Zudem kann die zumindest bereichsweise Benetzung des textilen Halbzeugs in dem Herstellungsverfahren den Schritt umfassen oder daraus bestehen, dass die reaktive Harzzusammensetzung in Form einer wässrigen Zubereitung zumindest bereichsweise auf das mindestens eine textile Halbzeug appliziert wird, insbesondere auf die gesamte Fläche des mindestens einen textilen Halbzeugs. Ferner kann die zumindest teilweise Trocknung ein (bevorzugt vollständiges) Verdampfen von Wasser umfassen oder daraus bestehen, wobei das Prepreg insbesondere nach Verdampfen des Wassers eine bei 25 °C klebefreie Oberfläche aufweist.

Die Partikel der Reaktivharzdispersion weisen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von ≤ 10 µm, bevorzugt ≤ 1 µm, besonders bevorzugt ≤ 0,5 µm, bestimmt mit dynamischer Lichtstreuung, auf. Das Vernetzungsmittel kann in der wässrigen Phase der Dispersion gelöst, in Form von Kristalliten oder in verkapselter Form vorliegen. Für den Fall, dass das Vernetzungsmittel nicht in der wässrigen Phase der Dispersion gelöst vorliegt, weist es bevorzugt einen mittleren Durchmesser von ≤ 10 µm, bevorzugt ≤ 1 µm, besonders bevorzugt ≤ 0,5 µm, bestimmt mit dynamischer Lichtstreuung, auf.

Erfindungsgemäß gilt eine Oberfläche als klebfrei, wenn Sie bei dem Rolling-Ball-Test nach ASTM 3121 keinen Tack aufweist, d.h. die Kugel nicht innerhalb der Prüflänge von 20 cm stehen bleibt. Alternativ kann auch mit dem Loop-Tack-Test nach der AFERA 4015 geprüft werden. Eine Oberfläche gilt dann als klebfrei, wenn sich ein Prüfwert von 0 ergibt.

Die Oberfläche des nicht ausgehärteten Prepregs weist bei Raumtemperatur (20 °C bis 25 °C) keine Kontaktklebrigkeit auf. Das ungehärtete Prepreg hat eine für die textiltechnische Verarbeitung ausreichende Flexibilität. Darüber hinaus kommt es zu keinen Ablösungserscheinungen der Mischung enthaltend Reaktivharz und Vernetzungsmittel von der Faser, wenn das Prepreg in einem Formgebungsprozess deformiert (bzw. gerollt) wird.

In der Harzzusammensetzung können weitere Komponenten enthalten sein (z.B. Tenside, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, Flexibilisatoren und weitere bei Polymeren nach dem Stand der Technik übliche Additive). Die weiteren Komponenten liegen bevorzugt in Wasser dispergiert vor bzw. werden in Wasser dispergiert. Die weiteren Komponenten liegen also bevorzugt als fein verteilter Feststoff im Wasser vor. Es ist zudem möglich, dass einige der Komponenten ganz oder teilweise im Wasser löslich sind. Wichtig ist, dass die Komponenten sich nicht in Anwesenheit von Wasser zersetzen oder anderweitig verändern.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform weist das Prepreg einen Anteil an Harzzusammensetzung von 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmasse des Prepregs, auf.

Der Wassergehalt der reaktiven Harzzusammensetzung vor der Beschichtung der mindestens einen Faser des textilen Halbzeugs beträgt bevorzugt 30-90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40-60 Gew.-%.

Insbesondere weist die Zusammensetzung eine für die Imprägnierung des textilen Halbzeuges geeignete Viskosität auf.

Das Prepreg ist dadurch gekennzeichnet, dass das textile Halbzeug zumindest bereichsweise mit der Reaktivharzzusammensetzung imprägniert ist. Das textile Halbzeug oder die Faser bzw. mehrere Fasern können nur bereichsweise oder auch vollständig mit der Reaktivharzzusammensetzung imprägniert sein.

Das erfindungsgemäße Prepreg hat somit den Vorteil, dass es bei Raumtemperatur lagerstabil, nicht klebrig, flexibel und leicht handhabbar ist. Mehrere Prepregs können damit ohne eine Trennfolie zwischen den Prepregs aufgerollt werden ohne aneinander zu kleben. Die Harzzusammensetzung des Prepregs ist bei 20°C mindestens 3 Monate lagerstabil (Verringerung der mit DSC gemessenen Reaktionsenthalpie weniger als 20 %, bevorzugt weniger als 10%) und bleibt auch bei moderater Temperaturerhöhung lagerfähig. Die Prepregs sind wie thermoplastische Halbzeuge verarbeitbar, es entsteht jedoch nach der Aushärtung ein duromeres, faserverstärktes Material.

Das Vernetzungsmittel ist bevorzugt in einer festen Matrix (getrocknetes Reaktivharz und/oder mindestens eine der weitere Komponenten) eingebettet, optional von dieser zumindest bereichsweise ummantelt, und bildet eine, bevorzugt mikroskopisch kleine, separate Phase aus.

Bevorzugt ist das mindestens eine (bei 25 °C feste in Wasser dispergierte) Reaktivharz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Epoxidharzen, bevorzugt di- oder polyfunktionellen Epoxidverbindungen, insbesondere oligomeren Diglycidylethern, Polyglycidylethern, Epoxidverbindungen von Bisphenol-A, Bisphenol-B, Bisphenol-F, Novolaken und Resolen; Benzoxazinen; Urethanen; Phenolharzen und Mischungen und Kombinationen hiervon.

Die Reaktivharze tragen erfindungsgemäß reaktive Gruppen, die geeignet sind, mit einem Vernetzungsmittel chemisch kovalent zu einem Duromer zu vernetzen.

Besonders bevorzugte Reaktivharze sind Epoxidharze, insbesondere oligomere Diglycidylether und Polyglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-B, und Bisphenol F sowie Novolak und Resol.

Die Epoxidharze zeichnen sich vorzugsweise durch 200 bis 4000 g/mol, bevorzugt 300 bis 2000 g/mol, besonders bevorzugt 350 bis 1000 g/mol Epoxidäquivalente, bestimmt gemäß DIN 16945 oder ASTM D-1652 aus.

Das Prepreg kann dadurch gekennzeichnet sein, dass das mindestens eine Reaktivharz einen Schmelzpunkt von mehr als 25 °C oder mehr als 35 °C, bevorzugt mehr als 25 °C bis 100 °C, insbesondere mehr als 35 °C bis 60 °C, aufweist.

Das Vernetzungsmittel, das in der Reaktivharzzusammensetzung enthalten ist, kann darin in fester, kristalliner oder flüssiger Form enthalten sein. Ebenso ist es möglich, das Vernetzungsmittel zu verkapseln und entsprechend der Reaktivharzzusammensetzung zuzusetzen. Hierbei befindet sich das Vernetzungsmittel in der Reaktivharzzusammensetzung in einer anderen Phase als das Reaktivharz.

Hinsichtlich der Morphologie nach dem Trocknen der Zubereitung auf dem textilen Halbzeug bestehen mehrere Möglichkeiten, wie das Vernetzungsmittel in der Reaktivharzzusammensetzung vorliegen kann. Bevorzugt ist das Vernetzungsmittel als feste Lösung im festen, insbesondere partikulären Reaktivharz enthalten. Ebenso ist die Möglichkeit gegeben, dass die Oberfläche der Reaktivharzpartikel zumindest teilweise mit dem Vernetzungsmittel benetzt ist oder das Vernetzungsmittel ebenso in partikulärer Form neben den Reaktivharzpartikeln und/oder in die Reaktivharzpartikel eingebettet vorliegt, und/oder verkapselt ist, wobei die Kapseln neben den Reaktivharzpartikeln und/oder in die Reaktivharzpartikel eingebettet vorliegen können.

Um eine räumliche Trennung von Reaktivharz und Vernetzungsmittel nach dem Trocknen zu gewährleisten, was dann zu einer besonders hohen Lagerstabilität des Prepregs führt, wird der Trockenprozess so geführt, dass Reaktivharz und Vernetzungsmittel keinen homogenen Film bilden, sondern die Schicht weiterhin heterogen ist. Oftmals erkannt man dies an einer Trübung des Films, welcher klar wird, sobald über die Filmbildungstemperatur hinaus erhitzt wurde.

Bezüglich der Morphologie kommen insbesondere die folgenden Möglichkeiten in Frage:

1. Das Vernetzungsmittel ist in der wässrigen Phase der Zubereitung gelöst und bildet nach dem Trocknen wieder einen Feststoff der neben den Harzdomänen vorliegt,

2. Das Vernetzungsmittel wird als Feststoff dispergiert und liegt neben den Teilchen der Harzdispersion als Partikel vor

3. Das Vernetzungsmittel wird verkapselt, dies ist in jedem Fall in einem separaten Schritt durchgeführt. Als Spezialfall hiervon ist ebenso die Verkapselung in den Partikeln einer Dispersion (z.B. des Flexibilisierungsmittels oder eines beliebigen nicht mit dem Vernetzungsmittel reagierenden Polymers) möglich.

Insbesondere ist es bevorzugt, wenn das Vernetzungsmittel in den Partikeln einer Polymerdispersion eingeschlossen ist, wobei das die Dispersion bildende Polymer bei 20°C nicht mit dem Vernetzungsmittel reaktiv ist und die Disper-

sionspartikel einen mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelten mittleren Durchmesser von kleiner 5µm, bevorzugt kleiner 2µm und besonders bevorzugt kleiner 500nm haben

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform befinden sich vor der Härtung des Prepregs das Vernetzungsmittel und das Reaktivharz in separaten Phasen. Dadurch hat das reaktive trockene Prepreg bei Umgebungsbedingungen eine hohe Lagerstabilität. Es bleibt damit ausreichend Zeit für die Verarbeitung des Prepregs bis in einem weiteren Schritt letztlich die Vernetzung des Prepregs zum duromeren Faserverbundwerkstoff stattfindet. Eine schnelle Durchhärtung kann z.B. durch eine Erhöhung der Temperatur des Prepregs stattfinden.

Als bevorzugte Vernetzungsmittel kommen insbesondere Vernetzungsmittel zum Einsatz, die durch Polyaddition mit dem Reaktivharz reagieren.

Das mindestens eine Vernetzungsmittel kann bezüglich des Reaktivharzes stöchiometrisch oder in einer Menge von $\pm$ 20 mol.-% relativ zu der Menge an Reaktivharz enthalten sein und ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus organischen aliphatischen oder organischen aromatischen Aminen, Carbonsäuren, Phenolen, Dicyanamid, Cyanamid sowie Mischungen oder Kombinationen hiervon.

Ebenso können katalytisch wirksame Vernetzungsmittel zum Einsatz kommen. Folglich kann das Vernetzungsmittel bezüglich des Reaktivharzes in katalytischen Mengen enthalten sein und ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Imidazolen, Uronen, photochemisch oder thermisch aktivierbaren Vernetzungsmitteln, bevorzugt, latenten Supersäuren und latenten Superbasen, insbesondere organische Sulfonium-, Iodonium- und Ammoniumsalze mit Hexafluorantimonat oder Hexafluorphosphonium als Gegenionen, oder Kombinationen hiervon.

Wenn die Vernetzungsmittel die Harze durch eine Polyadditionsreaktion härten (z.B. Dicyanamid, Cyanamid, Amine, Carbonsäuren, Phenole), so werden diese bevorzugt in äquimolarer Menge zugegeben. Abweichungen hiervon werden in an sich bekannter Weise durch anwendungstechnische Versuche im

Hinblick auf eine optimale Härtung ermittelt. Wenn das Vernetzungsmittel katalytisch wirkt, es sich also insbesondere um Imidazole, latente Supersäuren oder latente Superbasen handelt, kann das mindestens eine Vernetzungsmittel in der Harzzusammensetzung zu 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge von der Harzzusammensetzung, enthalten sein. Härtungsmittel können auch kombiniert werden, z.B. eine angenähert äquimolare Menge Dicyanamid bezogen auf die Epoxidgruppen kombiniert mit einer katalytisch aktiven Menge eines Imidazols, z.B. 1-Methylimidazol.

Eine besonders hohe Latenz bei gleichzeitig hoher Reaktivität nach der Aktivierung wird durch Vernetzungsmittel erreicht, die eine separate Phase bilden oder sich in einer von der Phase des Reaktivharzes separaten Phase befinden. Hierzu gehören z.B. Dicyanamid und Cyanamid, welche in Wasser löslich sind und beim trocknen der auf das textile Halbzeug aufgetragenen wässrigen reaktiven Harzzusammensetzung kristallisieren und sich somit nicht mit dem eine separate Phase bildenden Reaktivharz durchmischen.

Die Durchmischung der Komponenten kann dann durch eine Temperaturerhöhung erfolgen, bevorzugt auf eine Temperatur, bei der alle Komponenten geschmolzen vorliegen. Beim Trocknen des imprägnierten Prepregs ist hier demzufolge zu beachten, dass die Trocknungstemperatur so niedrig gewählt wird, dass die Reaktivharzzusammensetzung noch nicht verfilmt, sondern weiterhin separate Phasen aufweist.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltungsform liegt das Vernetzungsmittel in verkapselter Form vor, bevorzugt zumindest bereichsweise in einem Polymer und/oder einem Flexibilisierungsmittel (z.B. einem Kunststoffpolymer) verkapselt. Hier kommt z.B. eine Mikroverkapselung bzw. Nanoverkapselung in Betracht (d.h. Kapseln mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von ≤ 10 µm, bevorzugt ≤ 1 µm). Aufgrund dieser kleinen Dimensionierung kann damit bei der thermischen Aktivierung eine schnelle Durchmischung des Vernetzungsmittels aus den Nanokapseln mit dem Reaktivharz erfolgen, was mit der Möglichkeit einer sofortigen Reaktion verbunden ist.

Eine solche Nanoverkapselung kann beispielsweise erzielt werden, indem das Vernetzungsmittel und ein nicht mit dem Vernetzungsmittel reagierendes Polymer in Wasser dispergiert werden, wobei ein Tensid als Dispergiermittel zugesetzt werden kann. Bei dem Polymer kann es sich beispielsweise um ein Polyurethan handeln, welches flexibilisierend wirken kann. Somit kann das für die Nanoverkapselung des Härtungsmittels eingesetzte Polymer als Flexibilisierungsmittel für die Harzzusammensetzung wirken.

In dem Polymer (z.B. Polyurethan) kann, bevorzugt vor der Herstellung der wässrigen Zubereitung, das Vernetzungsmittel (z.B. Imidazol, latente Supersäure oder latente Superbase) gelöst oder dispergiert werden. Die damit hergestellte Polymerdispersion in Wasser kann dann mit der Dispersion eines festen Epoxidharzes und weiteren Formulierungsbestandteilen gemischt werden. Das Einbringen des Vernetzungsmittels in die nicht damit reagierende Dispersion aus Polymer in Wasser ist während oder nach dem Dispergieren des Polymers in Wasser möglich. Ein nachträgliches Einbringen setzt allerdings voraus, dass das Vernetzungsmittel in dem Polymer löslich ist, weshalb ein Vermischen dieser Komponenten vor dem Dispergieren des Polymers in Wasser bevorzugt ist. Im Ergebnis entsteht jeweils eine wässrige Dispersion enthaltend Reaktivharz und ein in Polymer und/oder Flexibilisierungsmittel verkapseltes Vernetzungsmittel. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform dieses Prinzips ist bereits weiter oben stehend oder im Anspruch 7 beschrieben.

Alle denkbaren Vernetzungsmittel für das jeweilige eingesetzte Reaktivharz sind für die Verkapselung geeignet, sofern sie eine hinreichend geringe Löslichkeit in Wasser haben. Demzufolge sind niedermolekulare aliphatische Amine nicht geeignet, sehr wohl aber aromatische Amine.

Die Vernetzungsmittel latente Supersäuren und Superbasen haben zudem den Vorteil, dass sie die für die chemische Härtung benötigte Spezies erst durch eine thermische oder photochemische Aktivierung freisetzen, wodurch eine besonders hohe Latenzzeit der chemischen Aushärtung und somit Lagerstabilität der Prepregs erreicht wird. In diesem Fall wird die Latenzzeit also nicht nur durch die physikalische Distanz (separate Phasen) bzw. physikalische Barriere (Verkapselung), sondern auch durch das Erfordernis einer chemischen

Aktivierung verlängert ohne die Reaktivität bei der Härtung signifikant zu reduzieren. Für den Fall, dass latente Supersäuren oder Superbasen als Vernetzungsmittel eingesetzt werden, ist es auch nicht notwendig, dass sich diese in der Dispersion oder nach dem Trocknen auf dem Prepreg in einer separaten Phase befinden, auch wenn dies für eine noch höhere Latenz selbst für diesen Fall bevorzugt ist.

Der Einsatz photoaktivierbarer Supersäuren als Härter ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, da bei Raumtemperatur (20° C bis 25 °C) sehr lange stabile Halbzeuge präpariert werden können. Diese können dann kurz vor der Verarbeitung bestrahlt werden, um die chemische Vernetzung auszulösen. Die Vernetzung wird dann thermisch bei oder nach der Formgebung des Prepregs zu einem Bauteil vervollständigt.

Die für das Bereitstellen der erfindungsgemäße Prepregs notwendige reaktive wässrige Harzzusammensetzung und demzufolge auch das damit hergestellte Prepreg kann mindestens ein Tensid aufweisen, das bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkansulfonaten, Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholsulfonaten, Fettalkoholpolyglycolether, Fettalkoholethersulfonate, Fettsäuremethylester-sulfonate und quartäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen.

Der Gehalt an Tensid in der die reaktive wässrige Harzzusammensetzung enthaltenden Zubereitungbeträgt bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, in Bezug auf die Gesamtmasse der wässrigen Zubereitung.

Das Tensid ist vorteilhaft, da es die Herstellung der wässrigen Zubereitung, enthaltend Reaktivharz und Vernetzungsmittel verbessert und insbesondere dafür sorgt, dass eine stabile Dispersion in Wasser entsteht. Eine stabile Dispersion zeichnet sich dadurch aus, dass sich Wasser und dispergierte Anteile zwischen Dispersionsherstellung und Herstellung der Prepregs nicht makroskopisch voneinander separieren. Üblicherweise verändert sich weder die Partikelgröße, noch kommt es zum Aufrahmen oder Sedimentieren der Dispersionsbestandteile über einen Zeitraum von mindestens 2 Tagen. Die typischen Dispersionen sind mehrere Wochen unverändert verarbeitbar.

Die Reaktivharzzusammensetzung kann mindestens ein Flexibilisierungsmittel enthalten, das bevorzugt

a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kunststoffpolymeren, bevorzugt Elastomeren und Thermoplasten, besonders bevorzugt reaktiven und nicht reaktiven Kautschuken, insbesondere carboxyterminierte Butadiennitrilkautschuke (CTBN), Silikone, Fluorelastomere, Polyurethane, die optional hydroxyterminiert sind, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyolefine, hydroxyterminierte Polyurethane, Polysulfone, Polyoxymethylen und Polyvinylbutyrale;

b) in partikulärer Form, bevorzugt in Kapselform, vorliegt;

c) eine zahlengemitteltes Molekulargewicht M_n von ≥ 500 g/mol, bevorzugt ≥ 2000 g/mol, aufweist;

d) bei einer Temperatur von 20 °C bis 25 °C chemisch nicht mit dem Reaktivharz reagiert;

e) in Wasser dispergierbar ist; und/oder

f) in der Harzzusammensetzung zu 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt zu 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktivharzes, enthalten ist.

Es ist bekannt, dass nicht gehärtete Reaktivharze (z.B. Epoxidharze) hoher Molekularmasse bei Raumtemperatur spröde sind und bei Deformation abplatzen. Dies wird häufig als nachteilig und sogar störend empfunden, da somit Dosierfehler auftreten können. Ein Flexibilisierungsmittel in reaktiven Harzzusammensetzung bzw. im Prepreg ermöglicht eine kontinuierliche Herstellung und einfache Verarbeitung des Prepregs. Durch die Zugabe des Flexibilisierungsmittels ist eine Deformation des Prepregs möglich, ohne dass das spröde Reaktivharz von der Faser abplatzt.

Das Flexibilisierungsmittel sollte geeignet sein, eine stabile Hybriddispersion mit dem Reaktivharz und dem Vernetzungsmittel zu bilden. Nach der Trocknung darf sich keine Kontaktklebrigkeit ergeben. Zudem dient das Flexibilisierungsmittel dazu, die Sprödigkeit des fertig gehärteten duromeren Polymers zu reduzieren und führt somit zu einer höheren Festigkeit und Elastizität, was

oftmals auch als Zähelastifizierung bezeichnet wird und sich durch eine Erhöhung der Bruchenergie auszeichnet.

Wenn es sich bei dem Flexibilisierungsmittel um ein kristallisationsfähiges Polymer handelt, ist es vorteilhaft, dieses in Kombination mit im Stand der Technik für das jeweilige Polymer geeigneten Nukleierungsmitteln einzusetzen. Diese verhindern die Bildung großer Kristallite und sorgen somit für eine feinkristalline Morphologie. Somit sind die Kristallite so klein, dass das Polymer im Wasser dispergiert werden kann, ohne dass die Dispersion sedimentiert. Zudem ist im Stand der Technik bekannt, dass besonders große Festigkeiten und Reißdehnungen des gehärteten Duromers resultieren, wenn die thermoplastischen kristallisationsfähigen Flexibilisatoren in der Kombination mit Nukleierungsmitteln eingesetzt werden (siehe DE 10 2012 221 677).

Ferner kann das Prepreg gemeinhin in der Polymertechnik bekannte Füllstoffe bzw. Additive enthalten, beispielhaft seien Russ, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumpulver, Titandioxid, Aluminiumhydroxid, Talk, Beschleuniger, Thermoplasten, Kern-Schale-Kautschuke, Flammschutzmittel, Benetzungsmittel, Pigmente, UV-Absorber, Viskositätsmodifizierungs mittel und/oder Antioxidanzien genannt.

Das Prepreg kann dadurch gekennzeichnet sein, dass das textile Halbzeug

a) eine Matte, ein Gewebe, mehrere Fasern, ein Garn oder ein Vlies enthält oder daraus besteht;

b) mindestens eine Faser ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstofffasern, Glasfasern und Naturfasern, und hierbei insbesondere Zellulosefasern,, Hanffasern, Holzwollefasern, Sisalfasern, Jutefasern, Kokosfasern, Ramiefasern, Bambusfasern, Bastfasern, Baumwolle, Wolle, Tierhaare und Fasern auf Basis von Chitin, Chitosan oder deren Kombination enthält oder daraus besteht; und/oder

c) in dem Prepreg zu 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Prepregs, enthalten ist.

Bevorzugt ist ferner, dass das Prepreg und/oder die Reaktivharzzusammensetzung frei ist von eigenschaftsverstärkenden Substanzen zur Erhöhung der Klebrigkeit der Oberfläche, wie sie die US 6,787,237 zwingend vorsieht.

Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Prepregs bereitgestellt, das folgende Schritte umfasst:

a) Bereitstellen einer wässrigen Zubereitung einer reaktiven Harzzusammensetzung, wobei die Zubereitung eine Dispersion mindestens eines bei 25°C festen Reaktivharzes und mindestens ein wasserstabiles Vernetzungsmittel enthält, (Bereitstellen bzw. Herstellen dieser wässrigen Zubereitung kann durch Dispergieren zumindest eines bei 25 °C festen Reaktivharzes in Wasser und Zugabe mindestens eines wasserstabilen Vernetzungsmittels erfolgen);

b) zumindest bereichsweises Benetzen von zumindest einem Teil der Fasern des textilen Halbzeugs mit der wässrigen Zubereitung, und

c) Trocknung des textilen Halbzeugs.

Unter Wasserstabilität wird dabei verstanden, dass das Vernetzungsmittel nicht mit Wasser reagiert.

Bevorzugt wird zur Herstellung der wässrigen Zubereitung eine Erwärmung vorgenommen bis das Reaktivharz schmilzt. Um die Dispersion herzustellen, wird bevorzugt stark gerührt und optional ein Tensid zugegeben. Anschließend wird abgekühlt, wobei eine wässrige Zubereitung entsteht, die insbesondere feste Partikel, des Reaktivharzes enthält.

Ist der Schmelzpunkt des Reaktivharzes über der Siedetemperatur von Wasser, kann die Zubereitung unter Druck hergestellt werden oder das im Stand der Technik bekannte Acetonverfahren eingesetzt werden, indem durch den Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels die Schmelztemperatur des Harzes vorübergehend herabgesetzt wird.

Das Vernetzungsmittel kann in physikalisch blockierter Form (z.B. in Form von Kristalliten und/oder in verkapselter Form) und/oder in chemisch aktivierbarer Form (z.B. photoaktivierbarer Form) vorliegen. Bevorzugt liegt das Vernet-

zungsmittel verkapselt in mindestens einem Flexibilisierungsmittel und/oder Polymer vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vernetzungsmittel vor Schritt a) verkapselt oder in Schritt a) ein verkapseltes Vernetzungsmittel zugesetzt, bevorzugt in einen mittleren Kapseldurchmesser im Bereich ≤ 10 µm, bevorzugt ≤ 1 µm.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in Schritt a) 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, Reaktivharz in Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge von Wasser, dispergiert werden.

Die Schritte a) bis c) können kontinuierlich ausgeführt werden, bevorzugt wird in Schritt b)

a) das textile Halbzeug kontinuierlich von einer Rolle abgewickelt;

b) das textile Halbzeug zumindest bereichsweise in die Zubereitung getaucht, optional überschüssige Zubereitung über Umlenkrollen entfernt; und/oder

c) die Zubereitung zumindest bereichsweise auf das textile Halbzeug aufgesprüht, mit Walzen übertragen, gerakelt oder mit anderen im Stand der Technik bekannten Applikationsverfahren auf das textile Halbzeug aufgebracht.

Die wässrige Zubereitung kann einmal oder mehrmals (z.B. durch Tauchen, Rakeln, Walzenübertrag oder Sprühen) auf das textile Halbzeug aufgebracht werden, um höhere Polymergehalte zu erreichen.

Es ist wichtig, dass der Anteil der Reaktivharzzubereitung auf dem textilen Halbzeug so hoch ist, dass das daraus hergestellte Bauteil nicht zwangsweise Poren aufweist, welche durch einen zu geringen Anteil der Reaktivharzzubereitung bedingt ist. Im Prinzip könnte man mit einem minimalen Anteil Reaktivharzzubereitung arbeiten und mit solchen textilen Halbzeugen vorgeformte poröse Bauteile erstellen, bei welchen die Poren anschließend mit einem im Stand der Technik bekannten flüssigen Reaktivharz gefüllt werden. Aufgrund des weiteren Herstellungsschrittes wäre diese Vorgehensweise nachteilig.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Trocknung in Schritt c) mit trockener Luft durchgeführt, bevorzugt mit strömender trockener Luft mit Über- oder Unterdruck. Insbesondere kann die Trocknung bis zu einem Restfeuchtegehalt der textilen Matte von < 2 % durchgeführt werden. Eine starke Trocknung ist vorteilhaft, da größere Mengen Wasser die Qualität des Faserverbundkunststoffes negativ beeinträchtigen können, insbesondere zu Blasen bei der thermischen Härtung führen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird durch die Trocknung in Schritt c) die Polymerdispersion nicht verfilmt, so dass in der getrockneten Schicht die Partikel aus der Zubereitung nicht ineinander gelaufen sind d.h. als separate Domänen auf dem textilen Halbzeug angeordnet sind. Auf diese Art und Weise werden Reaktivharz und Vernetzungsmittel weiterhin voneinander separiert gehalten. Dies führt zu einer langen Lagerstabilität und da es sich um sehr kleine Domänen handelt zu einer schnellen Vermischung nachdem das Prepreg beim nachfolgenden Härten auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur oder Schmelztemperatur aller Komponenten erwärmt wird. Dieses schnelle Durchmischen ist wiederum Voraussetzung für eine schnelle Härtung. Die Verfilmung kann dadurch vermieden werden, dass die Temperatur bei der Trocknung unterhalb der Filmbildungstemperatur gehalten wird, welche spezifisch für die jeweilige reaktive Harzzusammensetzung ist.

Vorzugsweise wird in Schritt b) die Auftragung der ungehärteten Harzzusammensetzung in Form der wässrigen Zubereitung auf das textile Halbzeug bei einer Temperatur ≤ 60 °C, bevorzugt Raumtemperatur (T = 20 °C bis 25 °C), durchgeführt. Wird eine zu hohe Temperatur verwendet, kann sich die ungehärtete Harzzusammensetzung vorzeitig vermischen und dadurch vorzeitig vernetzen, was sich negativ auf die Lagerstabilität auswirkt.

Die Prepregs können nach Schritt c) (der Trocknung) ohne zusätzliche Verwendung von Trennfolien aufgerollt, bei Raumtemperatur gelagert, bei Bedarf zu einem späteren Zeitpunkt ohne vorheriges Auftauen abgerollt und/oder in gewünschter Geometrie zugeschnitten werden.

Das Drapieren einzelner Matten des Prepregs oder der Aufbau aus einem imprägnierten Garn kann nach an sich bekannten Techniken erfolgen. In einer bevorzugten Ausgestaltungsform sind die einzelnen Lagen des erfindungsgemäßen Prepregs nicht klebrig und können gegeneinander verrutschen. Falls dies für das spezifische Bauteil ungünstig ist, kann lokal erwärmt werden (z.B. mit Heißluft) um an dieser Stelle ein Verkleben der nunmehr aufgeschmolzenen Materialien zu erreichen. Auf diese Weise werden dimensionsstabile Gelege erhalten, welche den nachfolgenden Formgebungs- und Härteprozessen zugeführt werden.

Eine oder mehrere Lagen Prepreg können in einer Heizpresse oder in einem Autoklav zum faserverstärkten Kunststoff gefügt werden. Hierzu können die Prepregs in eine Form gelegt oder zu einem bereits dreidimensionalen Bauteil geformt sein. Gerade in Heizpressen können durch tiefziehen oder pressen in eine Form dreidimensionale Teile erzeugt werden. Dies ist vom Tiefziehen von Blechen bekannt, aber auch von Faserverbundwerkstoffen mit thermoplastischen Polymeren.

Durch die erfindungsgemäßen Formulierungen und Verfahren ist es nunmehr auch möglich diese Prozesse zur Herstellung von duromeren Faserverbundwerkstoffen zu nutzen. Die Verarbeitung erfolgt wie bei Thermoplasten, jedoch resultieren Bauteile, welche ein Duromer als Matrixharz beinhalten. Die erfindungsgemäßen trockenen Prepreg gestatten nunmehr die Herstellung duromerer Faserverbundwerkstoffe mit Großserienprozessen.

Die Formen werden nach dem Stand der Technik üblicherweise mit Formtrennmitteln ausgestattet. Dies ist zeitaufwendig und führt zu Kontaminationen, welche für nachfolgende Prozesse wieder entfernt werden müssen. Besonders bevorzugt werden die Bauteile daher mit polymeren Trennfolien nach dem Stand der Technik hergestellt. Diese sind als FlexPlas-Folien bekannt und in der DE 10 2012 207 149 A1 bzw. WO 2013/160437 A1 beschrieben. Hiermit ist eine Großserienfertigung weiter vereinfacht, da der Umgang mit flüssigen Trennmitteln und eine Reinigung der Bauteile entfallen. Gleichzeitig bildet die Trennfolie einen Kontaminationsschutz und braucht erst kurz vor der weiteren Verarbeitung entfernt werden.

Erfindungsgemäß wird ferner ein Faserverbundwerkstoff bereitgestellt, der herstellbar ist durch Behandlung von mindestens einem erfindungsgemäßen Prepreg mit Wärme, bevorzugt bei Temperaturen von 60°C bis 200 °C, bevorzugt 90 °C bis 200 °C, besonders bevorzugt 100 °C bis 150 °C, sowie ggf. zusätzlich Druck und/oder Bestrahlung, bevorzugt mit UV-Strahlung.

Erfindungsgemäß ist somit ebenso ein Verfahren zur Herstellung des zuvor beschriebenen Faserverbundswerkstoffes, bei dem die zuvor genannte Verfahrensweise durchgeführt wird.

Unabdingbar beim Verfahren zur Herstellung des Faserverbundwerkstoffes ist dabei die Behandlung des Prepregs mit Wärme, d.h. erhöhten Temperaturen von mindestens 60°C. Gegebenenfalls kann noch eine Druckbeaufschlagung erfolgen, insbesondere um das Prepreg in die gewünschte Form des Faserverbundwerkstoffes zu pressen. Die Aushärtung der Reaktivharzzusammensetzung kann ggf. durch Bestrahlung vor oder während des Formgebungs- und Aushärtungsprozesses, insbesondere mit UV-Licht beschleunigt werden.

Bei Durchführung dieses Verfahrens wird gewährleistet, dass die Reaktivharzzusammensetzung aufschmilzt, und das darin enthaltene Reaktivharz sowie der Vernetzer sich innig miteinander vermischen und zur Reaktion gebracht werden. Das Reaktivharz und das Vernetzungsmittel vernetzen somit zu einem Duromeren bzw. Duroplasten. Die Fasern des Faserbundwerkstoffes werden in diesen Duroplasten eingebettet.

Die angewandte Härtungszeit kann hierbei kleiner als 5 Stunden sein, bevorzugt kleiner als 2 Stunden und besonders bevorzugt kleiner als eine Stunde. Hierbei erfolgt die Härtung der reaktiven Harzzusammensetzung, die sich auf dem textilen Halbzeug befindet, zu einem duromeren Polymer. Erfindungsgemäß wird somit ein Prepreg zur Verfügung gestellt, dessen Polymermatrix die Eigenschaften eines typischen Thermoplasten aufweist, wobei der Thermoplast anschließend in oder nach einem Formgebungsprozess zu einem Duromer aushärten kann.

Nach der Vernetzung des Prepregs zum Faserverbundwerkstoff ist das entstehende Duromer, falls mindestens ein Flexibilisierungsmittel als weitere Kom-

ponente zugesetzt wurde, zähhart und hat eine für die Anwendung ausreichend hohe Festigkeit. Diese kann neben der Art und Menge der Fasern durch die Wahl des Reaktivharzes, Vernetzungsmittels und die Härtungsbedingungen eingestellt werden. Typische Zugfestigkeiten der mit den erfindungsgemäßen Prepregs hergestellten Faserverbundkunststoffe liegen über 20 MPa.

Darüber hinaus wird die Verwendung von dem erfindungsgemäßen Prepreg zur Herstellung von Bauteilen für den Fahrzeugbau, den Flugzeugbau, die Bauindustrie, den Fensterbau, die Möbelindustrie, die Elektroindustrie, Sportgeräte, Spielzeuge, den Maschinen- und Apparatebau, die Verpackungsindustrie, die Landwirtschaft oder die Sicherheitstechnik vorgeschlagen.

Anhand des nachfolgenden Beispiels soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier dargestellten spezifischen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

Beispiel

1. Herstellung einer erfindungsgemäßen Hybriddispersion

Zu 100 Teilen Epoxidharzdispersion (EPI-REZ Resin 3522, Momentive, Feststoffgehalt 60%, Partikelgröße 1,1-3,4 µm, Datenblattangaben) wurden abhängig vom Rezepturaufbau variierende Anteile der Polyurethandispersion (Dispercoll U42, Bayer, Feststoffgehalt 50%, Partikelgröße 300 nm, Datenblattangaben) / Polyvinylbutyraldispersion (Butvar) zugegeben und 5 min lang bei Raumtemperatur im Planetenmixer bei konstanter Drehzahl von 3200 U/min gemischt.

Dicyandiamid (Alzchem) wurde in 20 Teilen destilliertem Wasser bei ca. 60 °C innerhalb von 5 min ebenfalls bei einer Drehzahl von 3200 U/min im Planetenmixer gelöst.

Der zusätzlich verwendete Härtungsbeschleuniger (2-MAOK-PW, Shikoku) wurde nachträglich in die warme Dicyandiamidlösung eingerührt.

Das abschließende Vermischen der Einzelkomponenten erfolgte durch fünfminütiges Mischen der Epoxidharz-Polyurethan (Polyvinylbutyral) Mischung und Vernetzer / Beschleuniger Mischung ebenfalls im Planetenmixer.

Komponente/Mischung	Dispersion 1	Dispersion 2	Dispersion 3
EPI-REZ Resin 3522-W60	100 g	100 g	100 g
Dicyandiamid	2,58 g	2,58 g	2,58 g
2-MAOK-PW	1,21 g	1,21 g	1,21 g
Dispercoll U42	0 g	10 g	50 g
resultierender Wassergehalt (Gew.-%)	59 %	58 %	57 %

Tabelle 1

2. Herstellung von erfindungsgemäßen Prepregs

Aus den oben genannten Dispersionen können Prepregs hergestellt werden, indem das Kohlenstofffasergewebe Hexforce G0926D in Bahnen von 50 cm x 150 cm zugeschnitten wird. Nach dem Zuschnitt ist die korrekte Geometrie des Gewebes mit einem Winkel von 90° zu prüfen und gegebenenfalls zu korrigieren.

Anschließend werden die Schnittkanten des Gewebes mit Klebeband gegen das Verrutschen der Fasern fixiert. Das Kohlenstofffasergewebe wurde auf Teflontrennfolie gelegt und danach jeweils eine Dispersion aus Punkt 1. mit einer Handrolle oder einem Holzspatel gleichmäßig, ohne Druck auf die Faser auszuüben, aufgetragen.

Nach 60 minütiger Trocknung bei Raumtemperatur (25 °C) wurde das Gewebe umgedreht und der Vorgang wiederholt, um eine vollständige Benetzung (Imprägnierung) zu erreichen.

Aus den Prepregs wurden 10 cm x 10 cm große Rechtecke mit 0°/90° und +45°/-45° Orientierung ausgeschnitten. Danach wurde mit den Prepregs ein anisotropes, 8-lagiges Laminat mit der Orientierungen 0°/90°, ±45°, 0°/90°, ±45°, ±45°, 0°/90°, ±45°, 0°/90° aufgebaut und mit Flexplas-Trennfolie oben und unten versehen.

Das Laminat kann anschließend für 10 Minuten bei 150 °C und einer Kraft von 30 kN vollständig mittels Heizpresse vernetzt werden.

3. Eigenschaften der Prepregs

Die Prepregs wurden anschließend für zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert. Im DSC-Thermogramm sind die Glastemperaturen von Epirez 3522, Dispercoll U42 und die Schmelztemperatur von Dicyandiamid ersichtlich.

Auch nach dreimonatiger Lagerzeit bei Raumtemperatur ist keine Veränderung der Glastemperaturen sowie Reaktionsenthalpien der Ausgangssubstanzen in der ungehärteten Mischung (d.h. im Prepreg) festzustellen. Auch nach dreimonatiger Lagerzeit bei Raumtemperatur nach der Aushärtung sind keine signifikanten Veränderungen der Eigenschaften des Duromers festzustellen.

Durch die Zugabe des Flexibilisierungsmittels, der Polyurethandispersion Dispercoll U42, sinkt die Glasübergangstemperatur Tg der Beschichtung des Kohlenstofffasergewebes, wogegen die Flexibilität des Prepregs zunimmt (Tabelle 2). Die Glasübergangstemperatur liegt bei allen drei getrockneten Dispersionen deutlich oberhalb von 25°C, was eine gute Voraussetzung für eine klebfreie Oberfläche bietet.

Eigenschaften/Mischung	Dispersion 1	Dispersion 2	Dispersion 3
Flexibilität Prepreg	-	+	++
Tg [°C]	87	80	58

-: niedrig, +: hoch; ++: sehr hoch

Tabelle 2

Patentansprüche

1. Prepreg, das

a) mindestens ein textiles Halbzeug, das mindestens eine Faser ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstofffasern, Glasfasern und Naturfasern enthält oder daraus besteht;

b) mindestens eine zumindest teilweise ungehärtete reaktive Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein bei 25 °C festes Reaktivharz und mindestens ein wasserstabiles Vernetzungsmittel, wobei die Harzzusammensetzung die Faser zumindest bereichsweise benetzt

enthält oder daraus besteht, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepreg hergestellt wird durch zumindest bereichsweise Benetzung des textilen Halbzeugs mit einer wässrigen Zubereitung der reaktiven Harzzusammensetzung enthaltend eine Dispersion des mindestens einen bei 25°C festen Reaktivharzes und mindestens ein wasserstabiles Vernetzungsmittel und anschließend zumindest teilweiser Trocknung des textilen Halbzeugs.

2. Prepreg gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

i) die wässrige Zubereitung der reaktiven Harzzusammensetzung mindestens eine wässrige Dispersion des bei 25 °C festen Reaktivharzes und des wasserstabilen Vernetzungsmittels enthält; und/oder

ii) die zumindest bereichsweise Benetzung den Schritt umfasst oder daraus besteht, dass die reaktive Harzzusammensetzung in Form einer wässrigen Zubereitung zumindest bereichsweise auf das mindestens eine textile Halbzeug appliziert wird, insbesondere auf die gesamte Fläche des mindestens einen textilen Halbzeugs; und/oder

iii) die zumindest teilweise Trocknung ein, bevorzugt vollständiges, Verdampfen von Wasser umfasst oder daraus besteht, wobei das Prepreg insbesondere nach Verdampfen des Wassers eine bei 25 °C klebfreie Oberfläche aufweist und/oder die Glasübergangstemperatur der ungehärteten reaktiven Harzzusammensetzung > 25 °C ist.

3. Prepreg gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine bei 25 °C feste in Wasser dispergierte Reaktivharz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Epoxidharzen, bevorzugt di- oder polyfunktionellen Epoxidverbindungen, insbesondere oligomeren Diglycidylethern, Polyglycidylethern, Epoxidverbindungen von Bisphenol-A, Bisphenol-B, Bisphenol-F, Novolaken und Resolen; Benzoxazinen; Urethanen; Phenolharzen und Mischungen und Kombinationen hiervon.

4. Prepreg gemäß vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxidharz 200 bis 4000 g/mol, bevorzugt 300 bis 2000 g/mol, besonders bevorzugt 350 bis 1000 g/mol Epoxidäquivalente, bestimmt gemäß DIN 16945 oder ASTM D-1652, aufweist.

5. Prepreg gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Reaktivharz einen Schmelzpunkt von mehr als 25 °C oder mehr als 35 °C, bevorzug mehr als 25 °C bis 100 °C, insbesondere 35 °C bis 60 °C, aufweist.

6. Prepreg gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserstabile Vernetzungsmittel in fester, kristalliner oder flüssiger Form und/oder verkapselt vorliegt.

7. Prepreg gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktivharz partikulär vorliegt und das Vernetzungsmittel

als feste Lösung im partikulären Reaktivharz enthalten ist,

die Oberfläche der Reaktivharzpartikel zumindest teilweise benetzt,

in partikulärer Form neben den Reaktivharzpartikeln und/oder in die Reaktivharzpartikel eingebettet vorliegt, und/oder

verkapselt ist, wobei die Kapseln neben den Reaktivharzpartikeln und/oder in die Reaktivharzpartikel eingebettet vorliegen.

8. Prepreg nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, das das Vernetzungsmittel in den Partikeln einer Polymerdispersion eingeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das die Dispersion bildende Polymer bei 20°C nicht mit dem Vernetzungsmittel reaktiv ist und die Dispersionspartikel einen mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelten mittleren Durchmesser von kleiner 5 µm, bevorzugt kleiner 2 µm und besonders bevorzugt kleiner 500 nm haben.

9. Prepreg gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Vernetzungsmittel

a) bezüglich des Reaktivharzes stöchiometrisch oder in einer Menge von $\pm$ 20 mol.-% relativ zu der Menge an Reaktivharz enthalten ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen aliphatischen oder organischen aromatischen Aminen, Carbonsäuren, Phenolen, Dicyanamid, Cyanamid sowie Mischungen oder Kombinationen hiervon und/oder;

b) bezüglich des Reaktivharzes in katalytischen Mengen enthalten ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Imidazolen, Uronen, photochemisch oder thermisch aktivierbaren Vernetzungsmitteln, bevorzugt, latenten Supersäuren und latenten Superbasen, insbesondere organische Sulfonium-, Iodonium- und Ammoniumsalze mit Hexafluorantimonat oder Hexafluorphosphonium als Gegenionen, oder Kombinationen hiervon.

10. Prepreg gemäß vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel bezüglich des Reaktivharzes in katalytischer Menge enthalten ist und einen Gewichtsanteil von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, insbesondere ca. 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Harzzusammensetzung enthalten ist.

11. Prepreg gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Harzzusammensetzung mindestens ein Flexibilisierungsmittel enthalten ist, wobei das Flexibilisierungsmittel bevorzugt

a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kunststoffpolymeren, bevorzugt Elastomeren und Thermoplasten, besonders bevorzugt reaktiven und nicht reaktiven Kautschuken, insbesondere carboxyterminierte Butadiennitrilkautschuke (CTBN), Silikone, Fluorelastomere, Polyurethane, die optional hydroxyterminiert sind, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyolefine, hydroxyterminierte Polyurethane, Polysulfone, Polyoxymethylen und Polyvinylbutyrale;

b) in partikulärer Form, bevorzugt in Kapselform, vorliegt;

c) eine zahlengemitteltes Molekulargewicht M_n von ≥ 500 g/mol, bevorzugt ≥ 2000 g/mol, aufweist;

d) bei einer Temperatur von 20 °C bis 25 °C chemisch nicht mit dem Reaktivharz reagiert;

e) in Wasser dispergierbar ist; und/oder

f) in der Harzzusammensetzung zu 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt zu 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktivharzes, enthalten ist.

12. Prepreg gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das textile Halbzeug

a) eine Matte, ein Gewebe, mehrere Fasern, ein Garn oder ein Vlies enthält oder daraus besteht; und/oder

b) im Prepreg zu 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Prepregs, enthalten ist.

13. Verfahren zur Herstellung des Prepregs gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte

a) Bereitstellen einer wässrigen Zubereitung einer reaktiven Harzzusammensetzung, wobei die Zubereitung eine Dispersion mindestens eines bei 25°C festen Reaktivharzes und mindestens ein wasserstabiles Vernetzungsmittel enthält;

b) zumindest bereichsweises Benetzen von zumindest einem Teil der Fasern des textilen Halbzeugs mit der wässrigen Zubereitung, und

c) Trocknung des textilen Halbzeugs.

14. Verfahren gemäß vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) mindestens ein Tensid, mindestens ein in Wasser dispergierbares Flexibilisierungsmittel, mindestens ein Nukleierungsmittel und/oder mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares Additiv zugegeben wird oder bereits in der wässrigen Zubereitung enthalten ist.

15. Verfahren gemäß einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, Reaktivharz in Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge von Wasser, dispergiert wird.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte a) bis c) kontinuierlich ausgeführt werden, und insbesondere in Schritt b)

das textile Halbzeug kontinuierlich von einer Rolle abgewickelt wird;

das textile Halbzeug zumindest bereichsweise in die wässrige Zubereitung getaucht wird, optional überschüssige Zubereitung über Umlenkrollen entfernt wird; und/oder

die Zubereitung zumindest bereichsweise auf das textile Halbzeug aufgesprüht oder mittels Walzen- oder Rakelauftrag aufgetragen wird.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung in Schritt c) gemäß Anspruch 13 mit trockener Luft durchgeführt wird, bevorzugt mit strömender trockener Luft mit Über- oder Unterdruck, insbesondere die Trocknung bis zu ei-

nem Restfeuchtegehalt der textilen Matte von < 2 % durchgeführt wird.

18. Faserverbundwerkstoff, herstellbar durch Behandlung eines Prepregs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 mit Wärme.

19. Verwendung von dem Prepreg gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Bauteilen für den Fahrzeugbau, den Flugzeugbau, die Bauindustrie, den Fensterbau, die Möbelindustrie, Sportgeräte, Spielzeuge, den Maschinen- und Apparatebau, die Verpackungsindustrie, die Landwirtschaft oder die Sicherheitstechnik.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/078833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J5/24 C08J7/04 C08J9/36
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)
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.
X	DE 24 14 652 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD [JP]; TOYO BOSEKI [JP]) 17 October 1974 (1974-10-17) page 1, paragraph 1 - page 4, paragraph 4	1-5,9-19
A	US 2004/191496 A1 (REARICK BRIAN K [US] ET AL) 30 September 2004 (2004-09-30) paragraph [0006]	1
A	WO 2013/139704 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 26 September 2013 (2013-09-26) claim 3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April 2015	22/04/2015

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/078833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2414652 A1	17-10-1974	CA 1016426 A1	30-08-1977
		DE 2414652 A1	17-10-1974
		FR 2223173 A1	25-10-1974
		GB 1424168 A	11-02-1976
		JP S5750654 B2	28-10-1982
		JP S49121871 A	21-11-1974
US 2004191496 A1	30-09-2004	US 2004191496 A1	30-09-2004
		WO 2004085149 A2	07-10-2004
WO 2013139704 A1	26-09-2013	CA 2867689 A1	26-09-2013
		CN 104185649 A	03-12-2014
		EP 2828320 A1	28-01-2015
		US 2015080530 A1	19-03-2015
		WO 2013139704 A1	26-09-2013

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/078833

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J5/24 C08J7/04 C08J9/36
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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.
X	DE 24 14 652 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD [JP]; TOYO BOSEKI [JP]) 17. Oktober 1974 (1974-10-17) Seite 1, Absatz 1 - Seite 4, Absatz 4	1-5,9-19
A	US 2004/191496 A1 (REARICK BRIAN K [US] ET AL) 30. September 2004 (2004-09-30) Absatz [0006]	1
A	WO 2013/139704 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 26. September 2013 (2013-09-26) Anspruch 3	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. April 2015	22/04/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schweissguth, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/078833

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2414652 A1	17-10-1974	CA 1016426 A1	30-08-1977
		DE 2414652 A1	17-10-1974
		FR 2223173 A1	25-10-1974
		GB 1424168 A	11-02-1976
		JP S5750654 B2	28-10-1982
		JP S49121871 A	21-11-1974
US 2004191496 A1	30-09-2004	US 2004191496 A1	30-09-2004
		WO 2004085149 A2	07-10-2004
WO 2013139704 A1	26-09-2013	CA 2867689 A1	26-09-2013
		CN 104185649 A	03-12-2014
		EP 2828320 A1	28-01-2015
		US 2015080530 A1	19-03-2015
		WO 2013139704 A1	26-09-2013