

(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  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/014198 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 5/04, (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, C08G 69/04, 69/28 CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH02/00227
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. April 2002 (24.04.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 1445/01 6. August 2001 (06.08.2001) CH
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): EMS CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse, CH-7013 Domat/Ems (CH).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für alle Bestimmungsstaaten*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KUPFERSCHMID, Fritz [CH/CH]; Via Calanda, 28, CH-7013 Domat/Ems (CH). MASKUS, Peter [DE/CH]; Via Calundis, 1, CH-7013 Domat/Ems (CH). KRUSE, Christian [DE/CH]; Mühlweg 14, CH-9477 Trübbach (CH). LIEDLOFF, Hanns-Jörg [DE/CH]; Via Caguils, 16 A, CH-7013 Domat/Ems (CH). EBERT, Martina [DE/CH]; Wulflieni 16, CH-7013 Domat/Ems (CH).

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(74) Anwalt: LAUER, Joachim; Stapferstrasse 5, Postfach 2651, CH-8033 Zürich (CH).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE PARTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON COMPOSITE-TEILEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing composite parts consisting of a thermoplastic polyamide, in which reinforcement agents are embedded. According to said method, the reinforcement agents are brought into contact with a precondensate of the polyamide, said precondensate having a lower molecular weight and as a result a lower melting viscosity than the polyamide. The precondensate is heated, together with the reinforcement agents, to a temperature in excess of its melting point until the resultant melt perfuses the reinforcement agents and simultaneously condenses to form the polyamide.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Herstellung von Composite-Teilen mit einem thermoplastischen Polyamid und darin eingebetteten Verstärkungsmitteln wird erfindungsgemäss vorgesehen, dass die Verstärkungsmittel mit einem Vorkondensat des Polyamids in Kontakt gebracht werden, welches ein geringeres Molekulargewicht und dadurch bedingt eine niedrigere Schmelzviskosität als das Polyamid aufweist und dass das Vorkondensat in Kontakt mit den Verstärkungsmitteln über seinen Schmelzpunkt hinaus so weit und so lange erhitzt wird, dass die entstehende Schmelze die Verstärkungsmittel benetzen und gleichzeitig zu dem Polyamid auskondensieren kann.



WO 03/014198 A1

## BESCHREIBUNG

## TITEL

Verfahren zur Herstellung von Composite-Teilen

## TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Composite-Teilen mit einem thermoplastischen Polyamid und darin eingebetteten Verstärkungsmitteln.

## STAND DER TECHNIK

Bei bekannten Verfahren dieser Art wird das thermoplastische Polymer, meist in Pulverform, mit den Verstärkungsmitteln in Kontakt gebracht und danach aufgeschmolzen, so dass es zu einer Benetzung der Verstärkungsmittel mit dem Polymermaterial kommt. Nach dem Abkühlen und Verfestigen der Polymerschmelze sind die Verstärkungsmittel im Polymermaterial eingebettet. Verwendung finden Polymere wie z.B. Polyethersulfon, Polypropylen, Polyphenylensulfid oder Polyamide.

Probleme ergeben sich bei den bekannten Verfahren jedoch insbesondere dann, wenn zur Herstellung von hoch temperaturbeständigen Composite-Teilen Polymere mit Schmelzpunkten bzw. Glasübergangstemperaturen oberhalb von 200°C wie das bereits erwähnte Polyethersulfon, PEEK oder Polyamide eingesetzt werden müssen. Diese sind wie alle Polymere nach dem Aufschmelzen hochviskos und die Benetzung der Verstärkungsmittel ist dadurch nicht in ausreichendem Masse garantiert. Deshalb ist die Qualität der hergestellten Composite-Teile oft nicht genügend. Eine Erniedrigung der Viskosität zur besseren Benetzung der Verstärkungsmittel lässt sich bei den genannten

Polymeren durch Erhöhung der Temperatur praktisch nicht erreichen, weil wegen ihres hohen Schmelzpunktes die Temperatur bereits so hoch gewählt werden muss, dass bei weiterer Temperaturerhöhung Oxidations- und Zersetzungsgefahr bestünde. Einer Erhöhung des Drucks zur besseren Benetzung der Verstärkungsmittel setzen technische Schwierigkeiten und die Gefahr einer Beschädigung der Verstärkungsmittel eine Grenze.

#### DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Composite-Teilen mit einem thermoplastischen Polyamid und darin eingebetteten Verstärkungsmitteln anzugeben, bei welchem die vorstehend genannten Probleme vermieden werden und auch qualitativ hochwertige Composite-Teile mit Anwendungstemperaturen oberhalb von 180°C hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Verstärkungsmittel mit einem Vorkondensat (Präpolymer) des Polyamids in Kontakt gebracht werden, welches ein geringeres Molekulargewicht und dadurch bedingt eine niedrigere Schmelzviskosität als das Polyamid aufweist und dass das Vorkondensat in Kontakt mit den Verstärkungsmitteln über seinen Schmelzpunkt hinaus so weit und so lange erhitzt wird, dass die entstehende Schmelze die Verstärkungsmittel benetzen und gleichzeitig zu dem Polyamid auskondensieren kann.

Wegen seiner niedrigeren Schmelzviskosität kann das Vorkondensat die Verstärkungsmittel wesentlich besser und gleichmässiger benetzen, als dies bei dem voll auskondensierten, hochmolekularen Polymer der Fall ist. Letzteres entsteht erst nach und/oder gleichzeitig mit der Benetzung der Verstärkungsmittel in Kontakt mit diesen. Bei geeigneter Wahl des Vorkondensats kann erreicht werden, dass dieses beim Aufschmelzen anfänglich fast so flüssig wie Wasser ist und die Verstärkungsmittel spontan benetzt. Die sich anschliessend innerhalb von ggf. nur wenigen Sekunden drastisch erhöhende Viskosität hat dann auf die Benetzung der Verstärkungsmittel keinen nachteiligen Einfluss mehr.

Bei vergleichsweise niedrigerem Schmelzpunkt des Vorkondensats im Vergleich zu dem auskondensierten Polymer (was nicht immer der Fall sein muss) ergibt sich zusätzlich der Vorteil, dass das gesamte Compositematerial ggf. nicht so hoch erhitzt werden muss und

dadurch auch temperaturempfindlichere Verstärkungsmittel (wie beispielsweise Naturfasern) eingesetzt werden können.

Als Vorkondensat wird bevorzugt ein solches mit einem Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 3000 g/mol verwendet.

Als Vorkondensate können solche verwendet werden, welche einerseits teilaromatisch, andererseits aber auch vollständig aus aliphatischen Einheiten aufgebaut sind. Auch Mischungen aus teilaromatischen Vorkondensaten mit aliphatischen Vorkondensaten sind möglich.

Unter den teilaromatischen Vorkondensaten kommen insbesondere solche auf Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Mischungen bzw. Blends in Frage.

Besonders sind solche geeignet, welche von

- A) Terephthalsäure und einem aliphatischen Diamin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie ggf. zusätzlich von
- B) Isophthalsäure und einem aliphatischen Diamin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder
- C) Aliphatische Dicarbonsäure mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen und einem aliphatischen Diamin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder
- D) einem Lactam oder einer Aminocarbonsäure mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen

abgeleitet sind. Nähere Angaben hierzu können der EP 0 693 515 B1 entnommen werden.

Unter den aliphatischen Vorkondensaten kommen insbesondere solche in Frage, welche von gerad- oder verzweigt-kettiger aliphatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäure mit 6 - 36 Kohlenstoffatomen wie Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, Brassylsäure, Trimethyl-adipinsäure, cis- und/oder trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäuren, cis- und/oder trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure und dimerisierten Fettsäuren abgeleitet sind.

Als gerad- oder verzweigt-kettige aliphatische Diamine zur Herstellung geeigneter aliphatischer Vorkondensate eignen sich solche mit 4 - 13 Kohlenstoffatomen wie Hexamethyldiamin (1,6-Diaminohexan), 1,8-Diaminooctan, 1,10-Diaminododecan, 1, 12-Diaminododecan, 1,4-Diaminobutan, 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan, 2,2,4-und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan,, 2-Methyl-1,5-diaminopentan, 5-Methyl-1, 9-diaminononan.

Als cycloaliphatische Diamine zur Herstellung der Vorkondensate eignen sich solche mit 6 - 26 Kohlenstoffatomen, wie cis- und/oder trans-1,4-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-1,3-Diaminocyclohexan, cis- oder trans-1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, cis- oder trans-1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 3(4),8(9)-Bis(aminomethyl)-tricyclo-[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]-decan, 2(3),5(6)-Bis(aminomethyl)norboman, 1,8-Diamino-p-menthan, 3-Amino-3,5,5'-trimethylcyclohexylamin, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, sowie Bis-2,2-(4-aminocyclohexyl)propan.

Als Lactame bzw.  $\omega$ -Aminocarbonsäuren zur Herstellung geeigneter aliphatischer Vorkondensate eignen sich solche mit 6 - 12 Kohlenstoffatomen, wie Caprolactam, Laurinlactam bzw.  $\omega$ -Aminocaprinsäure,  $\omega$ -Aminolaurinsäure und  $\omega$ -Aminoundecansäure, sowie  $\omega$ -Aminononansäure.

Als aliphatische Diamine zur Herstellung geeigneter aliphatischer Vorkondensate eignen sich solche mit 8 - 26 Kohlenstoffatomen.

Schliesslich kommen auch Mischungen bzw. Blends der genannten Bausteine, darunter Mischungen bzw. Blends von teilaromatischen mit anderen teilaromatischen, teilaromatische mit aliphatischen und aliphatische mit anderen aliphatischen Polyamiden in Frage.

Je nach Auswahl und Zusammensetzung der Vorkondensate lassen sich Polyamidzusammensetzungen herstellen, welche den Typen Homopolyamide, Copolyamide, Blockcopolyamide, deren Blends oder deren Legierungen zugeordnet werden können.

Homopolyamide entstehen z.B. durch Verwendung von Vorkondensaten der Typen PA 46, PA 66, PA 610, PA 1010, PA 612, PA 912, PA 1212, PA 6, PA 11 und PA 12, sowie auch bei Verwendung von Vorkondensaten auf der Basis von cyclischen Diaminen/Dicarbonsäuren oder alky-substituierten cyclischen Diaminen/Dicarbonsäuren.

Copolyamide oder Blockcopolyamide entstehen bei Verwendung von Vorkondensaten der Typen PA 46/6, PA 46/11, PA 46/12, PA 46/66, PA 46/6/66, PA 46/69, PA46/611, PA 46/612, PA 46/1212, PA 6/66, PA 11/66 oder PA 12/66, sowie auch von Vorkondensaten des Typs PA 46 mit aliphatischen cyclischen Diaminen/Dicarbonsäuren oder entsprechenden aliphatischen alkylsubstituierten cyclischen Diaminen/Dicarbonsäuren.

Das thermoplastische Polyamid, dessen Vorkondensat eingesetzt wird, kann teilkristallin sein und sollte dann einen Schmelzpunkt über 200°C, vorzugsweise jedoch über 240°C, haben. Sofern das Polyamid teilaromatisch ist, werden Schmelzpunkte über 270°C, insbesondere sogar über 290°C, bevorzugt. Für aliphatische Polyamide betragen die entsprechenden bevorzugten Schmelztemperaturen 250°C bzw. 270°C. Der Schmelzpunkt sowie andere spezifische Eigenschaften wie Elastizität, Hydrolysebeständigkeit oder Schlagzähigkeit lassen sich durch Auswahl und ggf. Kombination verschiedener Vorkondensate der genannten Art in einem grossen Bereich variieren.

Selbstverständlich können die verschiedensten Additive, wie Hitze- oder UV-Stabilisatoren, Antioxidantien oder Schlagzähmodifikatoren, etc. im Rahmen der Erfindung in üblicher Weise ebenfalls eingesetzt werden.

Als Verstärkungsmittel können Verstärkungsfasern, insbesondere Kohlenstofffasern, Glasfasern, Aramidfasern, Naturfasern (wie Hanf-, Flachs-, Jute, Ramie, Baumwollfasern) oder Metallfasern, in Form von Einzelfasern, textilen Halbzeugen, Geweben oder Bändern, verwendet werden. Andererseits oder zusätzlich können als Verstärkungsmittel auch nicht faserige Verstärkungs- oder Füllstoffe, insbesondere mineralische (z.B. Schichtsilikate) und/oder metallische und/oder magnetische und/oder magnetisierbare Stoffe, verwendet werden.

In Kontakt gebracht werden mit den Verstärkungsmitteln kann das Vorkondensat mittels an sich bekannter Verfahren wie:

- Pulver-Impregnation (Wirbelsintern, oder elektrostatisch, oder Flammsspritzen, oder Streubeschichtungsverfahren);
- Pasten (Suspensions-Impregnation);

- Flüssigimpregnation; oder
- Extrusionsbeschichtung.

Die Verfahren können kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden. Aus dem erfindungsgemässen Verfahren resultieren Anwendungsprodukte wie beispielsweise glas- oder kohlefaserverstärkte Armierungsbänder für Erdöl- und Erdgas-Förderrohre und –leitungen (z.B. Off-Shore), Verstärkungen für Gebäude und Brücken oder partielle Verstärkungen für Spritzgussteile, wobei Composite-Teilen in eine Spritzgussform eingelegt und nachfolgend umspritzt werden. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich auch flächige, faserverstärkte Halbzeuge herstellen, die in einem nachfolgenden Schritt durch Thermoformen (wie Tiefziehen, Pressen u.ä.) zu dreidimensionalen Bauteilen verformt werden können (z.B. Strukturbauteile im Automobilbau).

Im Rahmen der Erfindung ist es bevorzugt, wenn das Auskondensieren des Vorkondensats in Kontakt mit den Verstärkungsmittel im wesentlichen bereits in der Endform des herzustellenden Produktes oder Halbzeuges erfolgt. Dies gilt insbesondere bei Verwendung von hochschmelzenden Polyamiden. Da die aus dem erfindungsgemässen Verfahren resultierenden Teile jedoch thermoplastisch sind, können sie grundsätzlich zumindest in einem gewissen Umfang in einem nachgeordneten Schritt ggf. thermisch auch noch nachverformt werden.

#### BEISPIEL 1: Verwendung von PA 6T/66-Vorkondensat

Das von EMS-Chemie AG produzierte HT2-Vorkondensatpulver Grivory XE 3774 VK mit einer relativen Viskosität von 1,17 (gemessen als 0,5%-ige m-Kresol-Lösung) wird gleichmässig auf ein Kohlefasergewebe aufgestreut. Der Schmelzpunkt dieses Vorkondensats liegt bei 275°C (DSC, 1. Aufheizung, 80°/min). Bei dem Kohlefasergewebe handelt es sich um ein Atlasgewebe aus 12K-Rovings vom Typ Tenax 5N21 mit einem Flächengewicht von 440 g/qm. Dabei wird ein Gewichtsverhältnis von 30% Vorkondensatpulver zu 70% Kohlefasergewebe eingestellt.

Das so präparierte Gewebe wird in ein auf 320°C vorgeheiztes ebenes Plattenwerkzeug aus Stahl eingelegt. Vor dem Schliessen des Werkzeuges wird die Kavität mit Stickstoff beschleiert. Das Werkzeug wird geschlossen und das präparierte Gewebe mit einem Druck von 5 bar während 3 min verpresst.

Nach Abkühlung auf 200°C wird die imprägnierte und nachkondensierte Platte entnommen. Das so hergestellte Composite-Teil zeichnet sich durch eine vollständige Imprägnation der Fasern aus. Der Schmelzpunkt des entstandenen Polymers beträgt 307°C.

#### BEISPIEL 2: Verwendung von PA 46-Vorkondensat

Ein pulverförmiges PA 46-Vorkondensatpulver wird gleichmässig auf ein Kohlefasergewebe aufgestreut. Der Schmelzpunkt dieses Vorkondensats liegt bei 290°C (DSC, 1. Aufheizung, 80°/min). Bei dem Kohlefasergewebe handelt es sich um ein 4/1 Atlasgewebe aus 12K-Rovings vom Typ Tenax 5N21 mit einem Flächengewicht von 440 g/qm. Dabei wird ein Gewichtsverhältnis von 30% Vorkondensatpulver zu 70% Kohlefasergewebe eingestellt.

Das so präparierte Gewebe wird in ein auf 300°C vorgeheiztes ebenes Plattenwerkzeug aus Stahl eingelegt. Vor dem Schliessen des Werkzeuges wird die Kavität mit Stickstoff beschleiert. Das Werkzeug wird geschlossen und das präparierte Gewebe mit einem Druck von 5 bar während 3 min verpresst.

Nach Abkühlung auf 200°C wird die imprägnierte und nachkondensierte Platte entnommen. Das so hergestellte Composite-Teil zeichnet sich durch eine vollständige Imprägnation der Fasern aus. Der Schmelzpunkt des entstandenen Polymers beträgt 290°C.

#### BEISPIEL 3: Verwendung einer Mischung von PA 46 und PA 6T/66-Vorkondensaten

Eine 1:1-Mischung aus pulverförmigem PA 46-Vorkondensat (aus Beispiel 2) und PA 6T/66-Vorkondensat (aus Beispiel 1) wird gleichmässig auf ein Kohlefasergewebe (aus Beispiel 1) aufgestreut. Dabei wird ein Gewichtsverhältnis von 30% Vorkondensatpulver zu 70% Kohlefasergewebe eingestellt.

Das so präparierte Gewebe wird in ein auf 320°C vorgeheiztes ebenes Plattenwerkzeug aus Stahl eingelegt. Vor dem Schliessen des Werkzeuges wird die Kavität mit Stickstoff beschleiert. Das Werkzeug wird geschlossen und das präparierte Gewebe mit einem Druck von 5 bar während 3 min verpresst.

Nach Abkühlung auf 200°C wird die imprägnierte und nachkondensierte Platte entnommen. Das so hergestellte Composite-Teil zeichnet sich durch eine vollständige Imprägnation der Fasern aus. Der Schmelzpunkt des entstandenen Polymers beträgt 246°C und liegt damit unterhalb des Schmelzpunktes der beiden eingesetzten Vorkondensat-Komponenten .

#### BEISPIEL 4: Verwendung von PA 6T/66, kontinuierlicher Prozess

Ausgehend von einer Abwickelstation wird eine Lage eines Verstärkungstextils, einem 4/1-Atlasgewebe aus 12K-Kohlenstoffaseroovings vom Typ Tenax 5N21 mit einem Flächengewicht von 440 g/qm abgezogen. Mittels einer Streuvorrichtung wird pulverförmiges PA 6T/66 Vorkondensat (aus Beispiel 1) mit einer relativen Viskosität von 1,17 (gemessen als 0,5%-ige m-Kresol-Lösung) gleichmässig auf das Verstärkungstextil gegeben. Dabei wird über die Drehzahl einer Nadelwalze die Pulvermenge so eingestellt, dass ein Gewichtsverhältnis von 30% Vorkondensatpulver zu 70% Kohlefasergewebe erzielt wird. Das so präparierte Verstärkungstextil durchläuft anschliessend eine mit Stickstoff beschleierte Infrarotheizstrecke, an deren Ende das Material eine Temperatur von 320°C erreicht. Anschliessend wird das Verstärkungstextil mit dem nun flüssigen Vorkondensat in eine Doppelbandpresse geführt, in der das Laminat bei einer Temperatur von 320°C und einem Druck von 5 bar verpresst und gleichzeitig nachkondensiert wird. In einer Kühlzone der Doppelbandpresse wird das Laminat anschliessend unter einem Druck von 5 bar auf 250°C abgekühlt. Das so hergestellte Composite-Material zeichnet sich durch eine vollständige Imprägnation der Fasern aus. Entweder wird es mit einer Schneidvorrichtung zu Platten konfektioniert oder aufgewickelt. Der Schmelzpunkt des entstandenen Matrixpolymers beträgt 307°C.

#### Beispiel 5: Festphasennachkondensation von Composite-Teilen mit PA 6T/66-Vorkondensat

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Composite-Teil mit einer relativen Viskosität von 1,16 (gemessen als 0,5%-ige m-Kresol-Lösung) wird unter Stickstoffatmosphäre bei 300°C für 1h in einem Ofen gelagert. Durch die hierbei erfolgende Festphasennachkondensation erhöht sich das Molekulargewicht und damit verbunden die Viskosität derart, dass die Festigkeit des Composite-Teils erheblich zunimmt. Die Bestimmung der relativen Viskosität in m-Kresol war nicht mehr möglich, da sich die Probe nicht mehr auflösen liess.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Composite-Teilen mit mindestens einem thermoplastischen Polyamid und darin eingebetteten Verstärkungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsmittel mit einem Vorkondensat des Polyamids in Kontakt gebracht werden, welches ein geringeres Molekulargewicht und dadurch bedingt eine niedrigere Schmelzviskosität als das Polyamid aufweist und dass das Vorkondensat in Kontakt mit den Verstärkungsmitteln über seinen Schmelzpunkt hinaus so weit und so lange erhitzt wird, dass die entstehende Schmelze die Verstärkungsmittel benetzen und gleichzeitig zu dem Polyamid auskondensieren kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorkondensat eines solches mit einem Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 3000 g/mol verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorkondensat teilaromatische und/oder aliphatische Komponenten enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorkondensat eine oder mehrere der folgenden Komponenten enthält:

- A) Terephthalsäure zusammen mit einem aliphatischen Diamin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- B) Isophthalsäure zusammen mit einem aliphatischen Diamin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- C) Aliphatische Dicarbonsäure mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen zusammen mit einem aliphatischen Diamin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- D) Lactam oder Aminocarbonsäure mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid einen Schmelzpunkt über 200°C, vorzugsweise jedoch über 240°C, aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid teilaromatisch ist und einen Schmelzpunkt über 270 °C, vorzugsweise jedoch über 290 °C aufweist.

7 Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamid aliphatisch ist und einen Schmelzpunkt über 250°C, vorzugsweise jedoch über 270°C aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus Vorkondensaten verschiedener Polyamide verwendet wird, aus welcher sich beim Auskondensieren eine Compositematrix bildet und dass diese Compositematrix einen Schmelzpunkt aufweist, welcher niedriger ist als der Schmelzpunkt jedes einzelnen der Polyamide, deren Vorkondensate in der Mischung verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Verstärkungsmittel Verstärkungsfasern, insbesondere Kohlenstofffasern, Glasfasern, Aramidfasern, Naturfasern, oder Metallfasern, in Form von Einzelfasern, textilen Halbzeugen, Geweben oder Bändern, verwendet werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Verstärkungsmittel nicht-faserige Verstärkungs- oder Füllstoffe, insbesondere mineralische und/oder metallische und/oder magnetische und/oder magnetisierbare Stoffe, verwendet werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorkondensat kontinuierlich oder diskontinuierlich mit den Verstärkungsmitteln in Kontakt gebracht wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorkondensat in Pulverform mit den Verstärkungsmitteln in Kontakt gebracht wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorkondensat mit den Verstärkungsmitteln auf eine oder mehrere der nachstehenden Arten in Kontakt gebracht wird:

- Pulver-Impregnation (Wirbelsintern, oder elektrostatisch, oder Flammsspritzen, oder Streuschichtungsverfahren);
- Pasten (Suspensions-Impregnation);

- Flüssigimpregnation;
- Extrusionsbeschichtung.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Composite-Teile nach dem Auskondensieren des Vorkondensats in einem nachgeordneten Schritt thermisch noch nachverformt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass die relative Viskosität der Composite-Teile durch Festphasennachkondensation zusätzlich erhöht wird.

16. Composite-Teile, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 - 15.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CH 02/00227

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C08J5/04 C08G69/04 C08G69/28

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)

IPC 7 C08J C08G

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 261 020 A (ATOCHEM) 23 March 1988 (1988-03-23) the whole document -----	1,2

 Further documents are listed in the continuation of box C.

 Patent family members are listed in 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 document 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.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 July 2002

Date of mailing of the international search report

24/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 02/00227

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0261020	A	23-03-1988	FR	2603891 A1	18-03-1988
			AT	59055 T	15-12-1990
			CA	1323161 A1	19-10-1993
			DE	3766678 D1	24-01-1991
			DK	485187 A	18-03-1988
			EP	0261020 A1	23-03-1988
			ES	2005311 A6	01-03-1989
			FI	874046 A , B,	18-03-1988
			JP	2083353 C	23-08-1996
			JP	7115413 B	13-12-1995
			JP	63082731 A	13-04-1988
			KR	9302462 B1	02-04-1993
			PT	85731 A , B	01-10-1987
			US	4927583 A	22-05-1990

---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 02/00227

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08J5/04 C08G69/04 C08G69/28

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

**B. RESEARCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08J C08G

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 261 020 A (ATOCHEM) 23. März 1988 (1988-03-23) das ganze Dokument -----	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 02/00227

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0261020 A	23-03-1988	FR 2603891 A1	18-03-1988
		AT 59055 T	15-12-1990
		CA 1323161 A1	19-10-1993
		DE 3766678 D1	24-01-1991
		DK 485187 A	18-03-1988
		EP 0261020 A1	23-03-1988
		ES 2005311 A6	01-03-1989
		FI 874046 A ,B,	18-03-1988
		JP 2083353 C	23-08-1996
		JP 7115413 B	13-12-1995
		JP 63082731 A	13-04-1988
		KR 9302462 B1	02-04-1993
		PT 85731 A ,B	01-10-1987
		US 4927583 A	22-05-1990

---