

(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
27. März 2014 (27.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/044707 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B29B 15/10 (2006.01) *B29K 101/12* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/069372
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
18. September 2013 (18.09.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
12185463.2 21. September 2012 (21.09.2012) EP
- (71) **Anmelder:** BAYER MATERIAL SCIENCE AG
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) **Erfinder:** GROSSER, Ulrich; Unterbörsch 24A, 51515
Kürten (DE). HORN, Klaus; Buschweg 6, 41540
Dormagen (DE). THULKE, Thomas; Siebachstr. 41,
50733 Köln (DE). WENZ, Eckhard; Gustavstr. 30a,
50935 Köln (DE).
- (74) **Anwalt:** BIP PATENTS; Bayer Intellectual Property
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim (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, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, 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, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

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:** METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIALS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON VERBUNDWERKSTOFFEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a continuous method for producing, by using microparticles, thermoplastics provided with reinforcement fibres. The production methods relate to such composite materials, which contain the reinforcement fibres in a parallel (or predominantly parallel) arrangement in the thermoplastic matrix.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von mit Verstärkungsfasern versehenen Thermoplasten durch Verwendung von Mikropartikeln. Die Herstellmethoden betreffen solche Verbundwerkstoffe, welche die Verstärkungsfasern geordnet in paralleler (bzw. überwiegend paralleler) Anordnung in der Thermoplastmatrix enthalten.



WO 2014/044707 A1

Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen

Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von mit Verstärkungsfasern versehenen Thermoplasten durch Verwendung von Mikropartikeln. Die Herstellmethoden betreffen solche Verbundwerkstoffe, welche die Verstärkungsfasern geordnet in paralleler (bzw. überwiegend paralleler) Anordnung in der Thermoplastmatrix enthalten.

Es ist allgemein bekannt, dass man Polymere z. B. thermoplastische Polymere, durch Einbetten von Verstärkungsfasern in ihren mechanischen, thermischen und anderen Eigenschaften verändern kann; auch sind viele verschiedene Herstellmethoden für solche Verbunde beschrieben und werden auch praktisch angewandt. Um beispielsweise endlosfaserverstärkte Linearprofile mit einer Thermoplastmatrix herzustellen kann man endlose Verstärkungsfasern durch ein Imprägnierbad ziehen, in welchem der Thermoplast in einem Lösungsmittel gelöst ist. Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels aus dem Imprägniergut, verbleibt ein endlosfaserverstärktes Linearprofil mit Thermoplastmatrix, in welcher die Verstärkungsfasern parallel angeordnet sind. Auch besteht die Möglichkeit der Pulverimprägnierung, bei welcher - nach Applizieren von Thermoplastpulvern auf die Verstärkungsfasern - durch Aufschmelzen des Thermoplasten die Monofilamente des Verstärkungsfaserstranges imprägniert werden.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, das endlose Verstärkungsfaserbündel direkt durch eine Thermoplastschmelze zu ziehen, um so eine Imprägnierung zu erhalten. Doch besteht hierbei die grundsätzliche Schwierigkeit, dass bei den Schmelztemperaturen, bei welchen sich der Thermoplast chemisch noch nicht verändert oder gar zersetzt, die Viskositäten des geschmolzenen Thermoplasten relativ hoch sind, so dass die Imprägniergüte und daraus resultierende Verbundeigenschaften oft nicht befriedigen.

Eine Möglichkeit zur Herstellung thermoplastischer faserverstärkter Linearprofile mittels eines Schmelzpultrusionsverfahrens wird in EP 56 703 B1 beschrieben. Kennzeichnend hierbei ist, dass in der Pultrusionstechnik der Faserstrang zuerst imprägniert und dann das Faser/Matrix-Verhältnis eingestellt wird. Letzteres geschieht beispielsweise durch Abstreifen überschüssigen Polymers an einer Kalibrierdüse.

Die JP 2008-302595 offenbart ein Herstellverfahren für Composite-Platten, bei dem eine Matte, enthaltend eine thermoplastische Faser und/oder einen pulverförmigen Thermoplasten sowie einen anorganischen Füllstoff, laminiert wird.

Die US 2009/0155522 A1 beschreibt leichtgewichtige, faserverstärkte thermoplastische Composite mit verbesserter Zähigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Biegefähigkeit. In diesem Zusammenhang wird auch die Herstellung von Prepregs offenbart. Hierbei werden thermoplastische Pulver verwendet,

die auf die Fasern des Prepregs durch Sintern aufgebracht werden. Als Beispiel werden Polypropylen Pulver mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 250 μm genannt.

In der US 2006/0137799 A1 werden thermoplastische Composite-Materialien mit Geräusch
5 absorbierenden Eigenschaften offenbart. Diese Materialien sind aus diversen Fasern aufgebaut, wobei für die Herstellung eines Verbundes ein Harz (Binder Resin) vor der thermischen Behandlung der Composite Platte zugegeben werden kann. Das Harz (Binder Resin) kann in Form von Pulver, Flocken, Schaum, Flüssigkeit oder Granulat zugegeben werden. Hierbei wird jedoch nicht beschrieben, welche Anforderungen an die Applikation des Harzes gestellt werden müssen, um eine
10 reibungslose Herstellung der Composite-Materialien und guter Produktqualitäten zu gewährleisten.

Die EP 1 770 115 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten, thermoplastisch
verarbeitbaren, flächigen Halbzeugs, wobei man ein thermoplastisches Polymer mit
Verstärkungsfasern vermischt und zum Halbzeug heiß verpresst. Hierbei wird in einer
15 Ausführungsform Polymergranulat zu Pulver vermahlen, dieses in Wasser dispergiert, die Dispersion mit Verstärkungsfasern vermischt, die Mischung getrocknet und zum Halbzeug heiß verpresst.

Gegenstand der US 2003/538357 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Composite-Platten unter
Verwendung eines pulverförmigen organischen Materials.

20

Letzteren Schriften liegt zugrunde, dass ein Thermoplast-Pulver verwendet wird.

In der DE 691 07 203 T2 wird ein Verfahren zum Imprägnieren von Fasern beschrieben, welches
Partikel verwendet, die vorzugsweise $< 250\mu\text{m}$ groß sind. Bei dem beschriebenen Verfahren werden
25 die Partikel jedoch nicht aufgeschmolzen und in die Faser verpresst, sondern die Partikel liegen in Form eines Aerosols vor, wobei das Aerosol mit einem Fließbett erzeugt wird und das Verfahren insbesondere keine Eichung erfordert sowie eine sehr regelmäßige Imprägnierung ermöglicht.

Die US 1986/4626306 beschreibt ein Verfahren, mithilfe dessen man unidirektionale Fasern mit
30 feinen Partikeln benetzen kann, indem die Fasern durch ein mit Partikeln gefülltes Bad geführt werden. Die Partikel liegen in einer Größe von 5 bis $25\mu\text{m}$ vor.

WO 02/068356 beschreibt eine Methode zum Beschichten von Faserrovings mithilfe von
duroplastischen Pulverpartikeln. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt zwischen 1 und $60\mu\text{m}$,
35 bevorzugt zwischen 10 und $30\mu\text{m}$, besonders bevorzugt zwischen 15 und $20\mu\text{m}$.

In EP 0 885 704 B1 wird ein Verfahren beschrieben, welches die Herstellung von Kohlenstofffaser-
Prepregs beschreibt, die hauptsächlich aus Duroplastischen Harzen besteht und die Teilchen auf

thermoplastischem Harz weniger als 20% des Gewichts des gesamten Prepregs ausmachen. Desweiteren wird beschrieben, dass die Größe der thermoplastischen Partikel $< 150\mu\text{m}$ sein muss, da sonst die Dicke des Herzustellenden Verbundwerkstoffs größer wird als notwendig, und dadurch die physikalischen Eigenschaften geringer werden.

5

Für die Herstellung von Verbundwerkstoffen, oder auch Organobleche genannt, auf Basis der Prepreg-Technologie kommen heutzutage Mehrstufenprozesse bestehend aus folgenden Prozessschritten zum Einsatz:

- 10 - Granulat zu Pulver vermahlen
- Sieben der Pulver
- Herstellung der Pulver-Prepregs
- Verpressen der Pulver-Prepregs zu Organoblechen

- 15 Als Prepreg für Organobleche bezeichnet man ein mit thermoplastischem Matrixmaterial vorimprägniertes, drapierfähiges Faserhalbzeug (z.B. Gewebe, Gelege, Vlies, o.Ä.).

- Die Vermahlung des Granulates zu Pulver erfolgt durch den Einsatz geeigneter Mühlen. Häufig werden hierfür z.B. Stiftmühlen oder Schwingmühlen verwendet. Je nach Mühlenart können
- 20 verschiedene Zerkleinerungsmechanismen den Prozess dominieren, wobei der Kunststoff zumeist durch Reibung oder Prallbeanspruchung zerkleinert wird. Für die Herstellung von faserverstärkten Halbzeugen (Organoblechen) werden in der Regel technische Thermoplaste eingesetzt. Viele dieser technischen Thermoplaste (z.B. PA, PP, PC, PET, PEEK, PPS) weisen auch bei schlagartiger Belastung ein sehr duktilen Verhalten auf, was für den Vermahlprozess zur Folge hat, dass sich die
 - 25 Materialien verbiegen statt zu brechen oder aufgrund von Wärmeentwicklung sogar aufschmelzen können. Derartige Kunststoffe müssen bei der Vermahlung mit flüssigem Stickstoff oder CO₂ teilweise unter -196°C runtergekühlt werden, um bei der Vermahlung spröde zu brechen. Dieser zusätzliche Schritt der Kühlung ist für den Gesamtprozess mit hohen (Energie-)Kosten verbunden und verschlechtert die Wirtschaftlichkeit massiv.

30

Für die Herstellung von Pulverprepregs für Organobleche gemäß Stand der Technik sind Pulver mit bestimmten Korngrößenbereichen einzusetzen. Hierfür wird in einem der Vermahlung nachgeschalteten Schritt das erzeugte Pulver durch verschiedene Siebe klassifiziert. Bevorzugte Bereiche liegen sowohl von der Prozessausbeute als auch von der Verarbeitungseignung her zwischen

- 35 $200\mu\text{m}$ und $500\mu\text{m}$.

Anschliessend wird der thermoplastische Kunststoff in Pulverform auf ein Fasergewebe, -gelege, -vlies oder Ähnliches aufgetragen und durch Wärmezufuhr aufgeschmolzen. Durch die anschließende

Abkühlung haftet der Kunststoff an der Faser und der Verbund („Prepreg“) kann aufgewickelt und später weiterverarbeitet werden.

5 Dabei wird durch eine Dosiereinrichtung bestimmt wie viel Pulver auf das Fasergewebe aufgestreut wird. Dies entscheidet letztendlich über die Verhältnis zwischen Faser und Matrix beim späteren Organoblech. Typische Anlagen für die Dosierung sind beispielsweise die Streumaschinen der Firma Schilling-Knobel GmbH. Je nach Substrat bzw. Substratform oder -größe eignen sich unterschiedliche Maschinentypen. Entscheidend ist beim Schritt der Dosierung eine gleichmäßige Verteilung der Polymermatrix auf dem Fasergewebe, um im späteren Bauteil eine homogene und
10 durchgängige Imprägnierung des Organoblechs zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist der Einsatz von thermoplastischem Granulat in handelsüblicher Form und Größe für Spritzguss- oder Extrusionsanwendungen (ca. 3-5 mm Durchmesser) nicht möglich, da entweder der Anteil an Polymer deutlich zu hoch wäre, oder aber bei geringerer Dosierung eine hinreichend gute Imprägnierung der Fasern nicht gegeben ist.

15

Polymergranulate können auf unterschiedliche, dem Fachmann bekannte Methoden, hergestellt werden. Unter anderem können wasser- oder luftgekühlte Polymerstränge extrudiert und in einem nachgeschalteten Granulator zerkleinert werden. Alternativ besteht die Möglichkeit Granulate direkt an der Düsenplatte durch Unterwassergranulierung zu erzeugen, wobei man in diesem Fall von
20 Kopfgranulat spricht. Im Rahmen der Erfindung hat sich gezeigt, dass sich speziell Kopfgranulat in definierter Form und Größe besonders für die Herstellung von endlosfaserverstärkten thermoplastischen Linearprofilen eignet, obwohl heutzutage standardmäßig pulverförmige Thermoplaste hierfür eingesetzt werden.

25 Die spezifischen Materialeigenschaften von Organoblechen werden maßgeblich von dem eingesetzten Faser- und Matrixmaterial und deren Volumenanteilen bestimmt. Weiterhin ist die Anzahl und Anordnung der Faser- und Matrixlagen im Organoblech von entscheidender Bedeutung. Letztere Parameter werden nach der Prepregherstellung festgelegt. Für einen Fertigungsprozess auf einer kontinuierlichen oder semikontinuierlichen Presse werden die zuvor hergestellten und aufgewickelten
30 Pulverprepregs definiert angeordnet und gleichzeitig in Heiz- bzw. Presszone mit konstantem Vorschub eingezogen. Im ersten Bereich der Presse werden die Prepreglagen unter konstantem Druck aufgeheizt. In der Regel liegen die Verarbeitungstemperaturen zwischen 200 und 300°C. Im zweiten Bereich der Presse befindet sich die Abkühlzone. Hier werden die Organobleche soweit runtergekühlt, dass das Matrixmaterial einfriert und das Fasermaterial in Form hält.

35

Je nach Material, Lagenanzahl und Anlagentechnik kann die Verarbeitungsgeschwindigkeit zwischen < 5m/h und >30 m/h variieren. Wichtigste Zielgröße für einen gut geführten Prozess ist die vollständige Imprägnierung der Fasern. Um dies zu erreichen müssen Produktionsgeschwindigkeit

und Temperatur entsprechend eingestellt werden, wobei hier die Viskosität des Matrixmaterials den größten Einfluss hat.

Alle bis heute bekannten Herstellmethoden für Organobleche auf Basis von Prepregs haben den
5 Nachteil, dass die Pulver große Streuungen aufweisen und der Vermahlprozess sehr aufwändig ist und
muss je nach Polymer beispielsweise unter Stickstoffkühlung erfolgen, was energetisch mit hohem
Aufwand verbunden ist.

Dadurch, dass das eingesetzte Pulver in einem vorangeschalteten Prozessschritt durch die
Vermahlung von granulatförmigen Thermoplasten hergestellt wird, weist das gemahlene Substrat in
10 der Regel eine sehr breite Streuung der Korngröße auf. Die Korngrößenverteilung reicht von sehr
kleinen Partikeln ($< 1\mu\text{m}$) bis hin zu sehr großen Partikeln ($> 1000\mu\text{m}$). Substrate mit einer derart
breiten Korngrößenstreuung sind für den Prozess der Prepregherstellung absolut ungeeignet. Aus
diesem Grund erfolgt der Zwischenschritt des Aussiebens. Hierbei wird mit geeigneten Sieben der
15 Fein- und Grobanteil bestmöglich vom restlichen Substrat getrennt. In der Praxis zeigt sich allerdings,
dass eine vollständige Trennung – speziell vom Feinanteil – nicht möglich ist. Dieser Feinanteil hat
im weiteren Prozessverlauf den großen Nachteil, dass die Verarbeitungsmaschinen stark
verschmutzen und eine Reinigung sehr aufwendig ist. Darüber hinaus kann der Ausschuss (Fein- und
Grobanteil) in sehr ungünstig geführten Prozessen bis zu 50% betragen.

Ein weiterer Grund für die Kontamination der Anlagen ist die Geometrie der Pulverteilchen die sehr
20 unregelmäßig ist und viele Kanten und spitze Winkel aufweist. Aus diesem Grund ist die
Rieselfähigkeit derartiger Pulver relativ schlecht. Für den Prozess der Prepregherstellung ist eine gute
Rieselfähigkeit jedoch von größtem Interesse, da dadurch nicht die Gefahr besteht, dass das Substrat
ins Stocken gerät, wodurch eine kontinuierliche Dosierung und somit die Prepreg Herstellung
unterbrochen werden könnte.

25 Obwohl die Apparaturen auf eine möglichst geringe Kreuzkontaminierung ausgelegt sind, kommt es
daher zu Schüttgutablagerungen, die einen Wechsel von Pulvertypen deutlich erschweren, da die
Geräte durch den vorherigen Pulvertyp kontaminiert sind. Die Forderung nach reduziertem
Kontaminierungsrisiko beim Wechsel zu einem anderen Schüttgutttyp wird jedoch zunehmend
30 häufiger gestellt. Zudem besteht durch Feinstaub in der Luft, neben deutlichem Materialverlust,
grundsätzlich das Risiko einer Staubexplosion, da im näheren Umfeld der Dosiermaschinen mit hohen
Temperaturen (IR-Strahlern) gearbeitet wird.

Die Verwendung von Pulver hat also den Nachteil der aufwändigen Mahlvorgänge mit geringen
35 Ausbeuten um zu einem Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von $200 - 500\mu\text{m}$ zu
gelangen, deren Körner spitze Kanten haben und einen Feinanteil besitzen. Oberhalb dieser Grenze
 $500\mu\text{m}$ ist im Stand der Technik kein etabliertes Verfahren zur Herstellung von Organoblechen im
Detail beschrieben. In dem Bereich unterhalb von $500\mu\text{m}$ gibt es keine wirtschaftliche Alternative

zum Pulver. Außerdem steigt mit abnehmender Korngröße der Herstelleraufwand und die Ausbeute verringert sich, wodurch ein Verfahren zunehmend unwirtschaftlicher wird. Daher bestand Bedarf nach einem wirtschaftlichen Verfahren, das ebenfalls eine größere Korngröße zulässt. Weiterhin sollte dieses Verfahren ebenfalls eine gleichmäßige Verteilung des Thermoplasten ermöglichen, um eine
5 gleichmäßige Aufschmelzrate zu erreichen.

Es war somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit Hilfe dessen der Gesamtprozess zur Herstellung von endlosfaserverstärkten Linearprofilen wirtschaftlicher und ökonomischer wird. Ferner war es Aufgabe einen auf die Verwendung der speziellen Partikeln
10 optimierten Herstellungsprozess bereitzustellen, welcher einen schnelleren Materialwechsel mit geringerem Reinigungsaufwand ermöglicht.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Thermoplaste mit einer bestimmten Geometrie eine geringere Kreuzkontamination der Anlagen verursacht und daher einen vereinfachten Wechsel
15 zwischen verschiedenen Chargen ermöglicht und somit eine gleich gute oder gar erhöhte Produktqualität bei geringerem Arbeitsaufwand ermöglicht.

Überraschenderweise wurde ebenfalls gefunden, dass Thermoplaste mit einer höheren Korngröße eingesetzt werden können, wenn die Körner diese besondere Geometrie besitzen und dies ebenfalls zu
20 einer besseren Verteilung des Polymers auf der Oberfläche führt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffprofils oder Bandes, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens einen
25 Thermoplast in Form von nahezu sphärischen Mikropartikeln verwendet.

Die erfindungsgemäßen nahezu sphärische Mikropartikel sind dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80%, bevorzugt 90%, besonders bevorzugt 95% einen Konturwinkel von $> 90^\circ$, bevorzugt
30 $> 105^\circ$, besonders bevorzugt $> 120^\circ$ aufweisen.

Bevorzugt sind die sphärischen Mikropartikel außerdem dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80%, bevorzugt 90%, besonders bevorzugt 95% einen maximalen Durchmesser von kleiner oder gleich $2000\mu\text{m}$, bevorzugt kleiner oder gleich $1700\mu\text{m}$, besonders bevorzugt kleiner oder gleich $1300\mu\text{m}$ aufweisen. Bevorzugt haben mindestens 80%, bevorzugt 90%, besonders bevorzugt 95% der
35 Partikel einen maximalen Durchmesser im Bereich größer oder gleich $100\mu\text{m}$, besonders bevorzugt größer oder gleich $200\mu\text{m}$, insbesondere bevorzugt größer oder gleich $400\mu\text{m}$.

Die Charakterisierung von sphärischen Mikropartikeln erfolgt folgendermaßen:

Die Geometriebestimmung erfolgt durch grafische zweidimensionale Auswertung anhand von Mikroskopieaufnahmen der Mikropartikel bzw. Pulverteilchen. Dabei entspricht die ideale Teilchengometrie in der Draufsicht einem Kreisquerschnitt. Die maximale Abweichung von der
 5 idealen Geometrie wird dadurch ermittelt, dass Bereiche in denen die Teilchenkontur sehr unstetig verläuft, durch geeignete Sehnen approximiert und vermessen werden. (Als Sehne wird der Abschnitt einer Sekante bezeichnet, der innerhalb der Teilchenkontur ist. (Siehe Abbildung 3)). Für die dargestellten Messungen betragen die Längen der Sehnen 15,6% maximalen Teilchendurchmessers D, sodass sich bei 162° Innenwinkel zweier angrenzender Sehnen per Definition eine nahezu
 10 kreisförmige Teilchenkontur in diesem Bereich ergibt. Je weiter der Winkel unterhalb dieses Maßes liegt, desto weiter ist die Teilchenkontur von der idealen Kreisform entfernt.

Die Wahl der geeigneten Sehnenlänge erfolgt über den Einheitskreis mit Radius $r = 1$

Der Kreis wird in 20 gleichgroße Segmente eingeteilt, sodass jedes Element einem 18° großen Kreisabschnitt entspricht (Siehe Abbildung 3)

15 Über die trigonometrischen Beziehungen ergibt sich somit folgender Zusammenhang zwischen Radius r und Sehnenlänge s

$$s = r \cdot \frac{\sin(\alpha)}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad \text{mit } \alpha = 18^\circ \text{ und } r = \frac{D}{2} \text{ ergibt sich: } \quad s = D \cdot 0,156$$

wobei D dem maximalen Teilchendurchmesser bzw. der maximalen Teilchenausdehnung entspricht.

20 Die Herstellung von sphärischen Mikropartikeln erfolgt bevorzugt durch Unterwassergranulierung. Dabei wird zunächst durch eine Compoundiereinheit, z.B. einen zweiwelligen Schneckenknetter (ZSK), das thermoplastische Material bei Schmelzetemperatur vermengt. Je nach gewünschtem Materialdurchsatz können die Ausführungen des ZSK unterschiedlich groß sein. Am Austritt der Compoundiereinheit befindet sich eine Düsenplatte, durch die der schmelzeförmige Thermoplast
 25 gepresst wird. Im dahinterliegenden Wasserbad erstarrt dieser schlagartig und wird durch rotierende Messer konfektioniert. Geeignete Düsenplatten werden von der Fa. Gala (Xanten/Deutschland) bereitgestellt. Entscheidend für die Größe der sphärischen Mikropartikel und die davon abhängige Eignung für die spätere Herstellung von Organoblechen, ist vor allem die Wahl der Düsenplatte. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, Düsenplatten mit Bohrungsdurchmessern kleiner oder gleich
 30 1500µm, bevorzugt kleiner oder gleich 1000µm, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 600µm zu verwenden. Neben der Wahl der Düsenplatte ist auch die geeignete Schnittfrequenz der rotierenden Messer für Herstellung der erfindungsgemäßen sphärischen Mikropartikel von zentraler Bedeutung. Die Wahl der geeigneten Schnittfrequenz bzw. Drehzahl der rotierenden Messer ist vor allem abhängig von der Anzahl der Messerklingen, der Größe der Düsenplatte, der Anzahl der Bohrungen in
 35 der Düsenplatte, der Wassertemperatur, der Verarbeitungstemperatur des Polymers, der Durchsatzmenge und vom eingesetzten Polymer. Für die Herstellung eines PC ABS-Blends wurde

beispielsweise eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen zu je 0,5mm bei einer Verarbeitungstemperatur von 280°C und einem Materialdurchsatz von 18kg/h verwendet. Bei einer Wassertemperatur von 90°C und einem rotierenden Messer mit 7 Klingen wurden dann bei einer Drehzahl von 4000 U/min erfindungsgemäße sphärische Mikropartikel hergestellt.

5

Die Herstellung von Mikropartikel-Prepregs erfolgt analog dem Verfahren von Pulver-Prepregs, mit dem Unterschied, dass bei dem Einsatz von sphärischen Mikropartikeln auch übliche Dosiereinrichtungen für entsprechend größere Korngrößenbereiche verwendet werden können. Über diese Dosiereinrichtungen wird, abhängig vom eingesetzten Faserhalbzeug und den gewünschten

10 Eigenschaften des späteren Halbzeugs, der Faservolumengehalt über die Zudosierung der sphärischen Mikropartikel eingestellt. Übliche Faservolumenanteile liegen im Bereich zwischen 30 und 70 Vol.%, bevorzugt zwischen 40 und 60 Vol.%, besonders bevorzugt zwischen 45 und 55 Vol.%. Die Zudosierung erfolgt bei Raumtemperatur und ist ein kontinuierlicher Prozess. Sobald die sphärischen Mikropartikel dem Faserhalbzeug zudosiert wurden und „lose“ auf der Oberseite des Faserhalbzeugs

15 liegen, wird die Heizzone der Prepreganlage durchlaufen. Hierbei sollten die Heizstrahler so eingestellt sein, dass sich das Matrixmaterial bis auf die empfohlenen Spritzgussverarbeitungstemperaturen aufheizt, sodass es aufschmilzt und am Faserhalbzeug anhaftet. Nachfolgend sind beispielhaft Temperaturbereiche für verschiedene PC-basierte Thermoplaste genannt.

20

Für reines PC liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 270 und 320°C, bevorzugt zwischen 280 und 310°C, besonders bevorzugt zwischen 290 und 300°C.

Für PC-ABS Blends liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 240 und 300°C, bevorzugt

25 zwischen 250 und 290°C, besonders bevorzugt zwischen 260 und 270°C.

Für PC-PET Blends liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 250 und 300°C, bevorzugt zwischen 260 und 290°C, besonders bevorzugt zwischen 270 und 280°C.

30 Für PC-PBT Blends liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 240 und 300°C, bevorzugt zwischen 250 und 290°C, besonders bevorzugt zwischen 260 und 270°C.

Für den Qualitätserhalt des thermoplastischen Werkstoffs ist es vorteilhaft die Einwirkzeit der thermischen Belastung möglichst kurz halten. Dies wird im Prozess hauptsächlich durch die

35 Vorschubgeschwindigkeit des Prepregs und die Leistung des Strahlerfeldes gesteuert, was je nach Polymertyp bzw. spez. Wärmekapazität des Polymers, des eingestellten Matrixvolumenanteils und des eingesetzten Faserhalbzeugs individuell eingestellt werden muss. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, die Einwirkzeit der thermischen Belastung kleiner oder gleich 5 min, bevorzugt kleiner

oder gleich 3 min, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1 min einzustellen. Für einen PC-basierten Thermoplasten kombiniert mit einem Glasfaserhalbzeug mit einer Breite von 1m und einem Flächengewicht von 600 g/m² bei einem zu erzielenden Faservolumengehalt von 50 Vol%, kann dies beispielsweise dadurch realisiert werden, dass man ein 1 m² großes Strahlerfeld mit einer
5 Nennleistung von min. 5,2 KW einsetzt, und die Vorschubgeschwindigkeit des Prepregs auf 0,03 m/s einstellt.

Nach dem Anschmelzen des Matrixmaterials auf dem Faserhalbzeug, kühlt der gesamte Verbund ab und kann als Mikropartikel-Prepreg aufgewickelt und später weiterverarbeitet werden.

10

Die Herstellung von Organoblechen auf Basis von Mikropartikel-Prepregs erfolgt analog dem Herstellverfahren auf Basis von Pulver-Prepregs. Für einen Fertigungsprozess auf einer kontinuierlichen oder semikontinuierlichen Presse werden die zuvor hergestellten und aufgewickelten Mikropartikel-Prepregs definiert angeordnet und gleichzeitig in Heiz- bzw. Presszone mit konstantem
15 Vorschub eingezogen. Im ersten Bereich der Presse werden die Prepreglagen unter konstantem Druck aufgeheizt.

Ähnlich wie bei der Herstellung der Mikropartikel-Prepregs, hängt die Menge der einzubringenden Wärmeleistung und die Dauer der Einwirkzeit stark vom eingesetzten Matrixmaterial, vom
20 eingesetzten Fasermaterial und vor allem von der individuellen Schichtung und Anzahl der Mikropartikel-Prepregs ab. Nachfolgend sind beispielhaft Temperaturbereiche für verschiedene PC-basierte Thermoplaste genannt.

Für reines PC liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 270 und 320°C, bevorzugt zwischen
25 280 und 310°C, besonders bevorzugt zwischen 285 und 295°C.

Für PC-ABS Blends liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 240 und 300°C, bevorzugt zwischen 250 und 290°C, besonders bevorzugt zwischen 265 und 280°C.

30 Für PC-PET Blends liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 250 und 300°C, bevorzugt zwischen 260 und 290°C, besonders bevorzugt zwischen 270 und 285°C.

Für PC-PBT Blends liegen diese Temperaturen im Bereich zwischen 240 und 300°C, bevorzugt zwischen 255 und 290°C, besonders bevorzugt zwischen 270 und 280°C.

35

Die Einwirkzeit der dargestellten Temperaturbereiche muss so gewählt werden, dass einerseits eine gute Imprägnierung der Fasern gewährleistet ist, aber andererseits die Einwirkdauer nicht zu lange ist, sodass es zu einem Abbau des Matrixmaterials kommt. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn

- 10 -

die Einwirkzeit für die dargestellten Thermoplaste in den genannten Temperaturbereichen zwischen 5 und 20min, bevorzugt zwischen 8 und 15min, besonders bevorzugt zwischen 10 und 13min beträgt.

Ganz allgemein kann die Thermoplastmatrix erfindungsgemäßer Verbundwerkstoffe aus den verschiedensten thermoplastischen Materialien bestehen. Wesentlich ist, dass der Thermoplast ein niedriges Erweichungsintervall bzw. einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das Material, aus dem die Verstärkungsfasern bestehen. In Frage kommen beispielsweise Thermoplaste im weitesten Sinne, d. h. Stoffe, die sich reversibel oder intermediär thermoplastisch verhalten, z. B. thermoplastische Kunststoffe und thermoplastische Phasen von Duromeren.

10

Im Sinne der Erfindung sind alle thermoplastisch verarbeitbaren Werkstoffe geeignet wie beispielsweise Polyolefine, insbesondere Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE), Vinyl polymerisate wie beispielsweise Polyvinylhalogenide, Polyvinylester, Polyvinylether, Polyacrylate, Polymethacrylate, insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und 66, sowie 12, thermoplastische Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyimide, Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylentherphthalat (PBT), Polyether, Polystyrole, syndiotaktisches Polystyrol, Polyhydantoine, Polyphenylenoxide, Polyphenylensulfide, Polysulfone, Polycarbonate, insbesondere BPA – Polycarbonate, BPA /TMCBPA Co-Polycarbonate und Siloxan / BPA Copolycarbonate, Polyesterpolycarbonate, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylester-Styrol-Acrylnitril (ASA), Phenolharzvorläufer, Furanharzvorläufer, Melaminharzvorläufer, Epoxidharzvorläufer, Verbindungen mit polymerisations und/oder polyadditionsfähigen Doppelbindungen, Polyimidvorläufer, Polyetherketone, Polyethersulfone, Polyetherimide, Polyamidimide, Polyfluoralkene, Polyestercarbonate und Liquid-crystal-Polymere, sowie organische Celluloseester und ferner unpolare thermoplastische Polymere (z. B. Polyolefine), denen polare Gruppen aufgepropft wurden.

25

Eingesetzt werden können auch Mischungen aus den genannten thermoplastischen Werkstoffen bestehend aus zwei und mehreren Komponenten.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform werden amorphe thermoplastische Kunststoffe insbesondere Polycarbonate, insbesondere BPA – Polycarbonat, BPA /TMC-BPA Co-Polycarbonate und Siloxan / BPA Copolycarbonate, Polyesterpolycarbonate sowie Mischungen aus diesen mit Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylentherphthalat (PBT) sowie Mischungen aus diesen mit Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und Acrylester-Styrol-Acrylnitril (ASA) eingesetzt.

35

Bei den parallel geordneten Verstärkungsfasern handelt es sich um endlose Verstärkungsfasern, die z.B. als Einzelfasern (Monofile), Rovings, Stränge, Garne, Zwirne oder Seile vorliegen können. Vorzugsweise weisen die einzelnen Filamente Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 50 µm auf. Unter

endlosen Verstärkungsfasern bzw. Filamenten werden solche verstanden, die im Allgemeinen eine Länge aufweisen, welche etwa der Länge des herzustellenden Linearprofils bzw. des Bandes entspricht.

- 5 Die Verstärkungsfasern können als Endlosfaser in Form von Geweben, Gelegen, Geflechten und als Langfaser in Form von Wirrfasermatten oder Vliesen vorliegen. Bevorzugt werden im Rahmen dieser Erfindung Gewebe, Gelege und Vliese eingesetzt.

Der chemische Aufbau der Verstärkungsfasern kann von der unterschiedlichsten Art sein. Wesentlich
10 ist nur, dass die Verstärkungsfasern einen höheren Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt besitzen, als die jeweils vorliegende Thermoplastmatrix. Beispiele für Fasermaterialien sind anorganische Materialien wie silikatische und nichtsilikatische Gläser der verschiedensten Art, Kohlenstoff, Basalt, Bor, Siliciumcarbid, Metalle, Metallegierungen, Metalloxide, Metallnitride, Metallcarbide und Silikate, sowie organische Materialien wie natürliche und synthetische Polymere, beispielsweise
15 Polyacrylnitrile, Polyester, ultrahochgereckte Polyolefinfasern, Polyamide, Polyimide, Aramide, Liquid-crystal-Polymere, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyetherimide, Baumwolle und Cellulose. Bevorzugt sind hochschmelzende Materialien, beispielsweise Gläser, Kohlenstoff, Aramide, Basalt, Liquid-crystal-Polymere, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone und Polyetherimide. Besonders bevorzugte Verstärkungsfasern
20 sind Glasfasern und Kohlefasern.

Abbildungsbezeichnungen

5 Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung einer Auslaufbox, mit deren Hilfe die Rieselfähigkeit von Pulvern und sphärischen Mikropartikeln gemessen wurde

Abbildung 2 zeigt die Randbedingungen für die mechanischen Biegetests

10 Abbildung 3 zeigt die Einteilung des Einheitskreises in gleichgroße Segmente und stellt den Konturwinkel dar, der zur Charakterisierung der Pulverteilchen und Mikropartikel eingesetzt wird

Abbildung 4 zeigt einen sphärischen Mikropartikel in vergrößerter Draufsicht (Sphärischer Mikropartikel #1)

15

Abbildung 5 zeigt zwei sphärische Mikropartikel in vergrößerter Draufsicht (Sphärische Mikropartikel #2, #3)

Abbildung 6 zeigt zwei sphärische Mikropartikel in vergrößerter Draufsicht (Sphärische Mikropartikel #4, #5)

20

Abbildung 7 zeigt zwei Pulverteilchen in vergrößerter Draufsicht (Pulverpartikel #1, #2)

Abbildung 8 zeigt ein Pulverteilchen in vergrößerter Draufsicht (Pulverpartikel #3)

25

Abbildung 9 zeigt zwei Pulverteilchen in vergrößerter Draufsicht (Pulverpartikel #4, #5)

Abbildung 10 zeigt eine Schar an sphärischen Mikropartikeln in vergrößerter Draufsicht

30 Abbildung 11 zeigt eine Schar an Pulverteilchen in vergrößerter Draufsicht

Beispiele

Herstellung der Versuchsmuster (Prepregs und Organobleche)

- 5 Die in der vorliegenden Erfindung hergestellten Organobleche wurden mit Hilfe der Prepreg-Technologie produziert. Hierfür wurde zunächst aus Bayblend T65XF in handelsüblicher Granulatform Pulver und Mikropartikeln erzeugt.

Herstellung des Polymerpulvers

10

Das Pulver aus Bayblend T65XF wurde mit Hilfe einer gegenläufigen Stiftmühle vom Typ Malvern Hydro 2000S hergestellt. Dabei wurde handelsübliches Bayblend T65 XF (PC/ABS-Blend, Vicat B120 = 120°C) heruntergekühlt und vermahlen. Die Drehzahlen von Gehäuse und Türrotor wurden auf 8500 U/min eingestellt. Gute Ergebnisse wurden mit einer Prozesseinstellung erreicht, bei denen
15 die Materialtemperatur am Mühlenaustritt bei -25°C lag. Als Kühlmedium wurde flüssiger Stickstoff eingesetzt. Die gewonnenen Pulver wurden für die Weiterverarbeitung gesiebt und klassifiziert. Für die Herstellung der Prepregs wurde bevorzugt die Klassifizierung 100 – 400 µm eingesetzt.

Herstellung der sphärischen Mikropartikel

20

Die Mikropartikel aus Bayblend T65 XF wurden mit Hilfe einem Doppelwellenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm hergestellt. Dabei wurde handelsübliches Bayblend T65 XF (PC/ABS-Blend, Vicat B120 = 120°C) mit einer Schmelzetemperatur von 280°C und einem Materialdurchsatz von 18kg/h re-extrudiert. Als Granuliersystem zur Herstellung der Mikropartikel
25 wurde eine Unterwassergranulierung der Fa. Gala (Xanten/Deutschland) verwendet. Dabei wurde zur Formgebung der Mikropartikel am Schmelzeaustritt eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen zu je 0,5 mm verwendet. Die Mikropartikel wurden direkt nach Düsenaustritt im Wasserkontakt bei 90°C solidifiziert und mit einem rotierenden Messer (7 Klingen) bei 4000 U/min abgeschnitten. Danach wurden die Mikropartikel in einem nachgeschalteten Zentrifugaltrockner getrocknet und abgefüllt.

30

Herstellung der Prepregs und Organobleche:

Als Gewebe für die Organobleche wurden Glasfasergewebe vom Typ Hexcel HexForce 1038 (Körper 2/2, 600 g/m²) eingesetzt. Die Herstellung der Prepregs erfolgte wie im Stand der Technik
35 beschrieben. Hierfür wurde die Pregpreganlage des Instituts für Verbundwerkstoffe (IVW) in

- 14 -

Kaiserslautern eingesetzt. Die Temperaturzonen für die Herstellung der Prepregs wurden wie folgt eingestellt:

- Heizzone 1 = 255°C
- Heizzone 2 = 265°C
- 5 ○ Heizzone 3 = 275°C

Für die Prepregherstellung mit Polymerpulver und sphärischen Mikropartikeln wurden jeweils die gleichen Prozesseinstellungen verwendet. Für die Herstellung der Organobleche wurden jeweils vier Lagen Prepregs auf einer statischen Presse verpresst. Der eingestellt Anpressdruck betrug konstant 25bar. Die Presse wurde auf eine Verarbeitungstemperatur von 260°C aufgeheizt und ca. 15min
10 gehalten. Anschließend wurde die Presse wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Schließlich wurden aus definierten Bereich in der Mitte der Organobleche Proben für Biegetests herausgeschnitten.

Versuchsergebnisse

Rieseltests

Um die unterschiedlichen Rieselfähigkeiten von Polymerpulver und sphärischen Mikropartikeln zu messen, wurde eine transparente Box (im folgenden auch Auslaufbox genannt) mit den Innenabmaßen
5 100mm x 100mm x 50mm konstruiert, wobei diese Box nach oben hin offen ist und eine Seite mit dem Abmaßen 100mm x 50mm geöffnet und geschlossen werden kann. Auf einer der 100mm x 100mm großen Seitenfläche ist eine Winkelskala für den Bereich 0° - 90° angebracht (siehe Abbildung 1).

Versuchsablauf und Auswertung:

10 Für den Versuch wird die Auslaufbox zunächst zu allen Seitenflächen hin geschlossen, sodass sie nur nach oben hin geöffnet ist. Durch diese offene Seite wird die Auslaufbox bis über die oberen Kanten der Seitenflächen mit Substrat (Pulver bzw. Mikropartikeln) befüllt. Das überstehende Substrat wird anschließend abgestreift, sodass die Befüllung bündig mit den Oberkanten der Seitenflächen endet.

Dann wird die eine Seitenfläche (Fläche 5, Abbildung 1) geöffnet, sodass das Substrat aus der
15 Auslaufbox rieselt. Dieses rausgerieselte Substrat wird zunächst in einem Auffangbehältnis gesammelt. Je nach Beschaffenheit des Substrats bilden sich unterschiedliche Abgleitwinkel (Siehe Abbildung 1) aus, die mit Hilfe der angebrachten Skala abgelesen werden können. Die abgelesenen Werte sind in Tabelle 1 mit „Abgleitwinkel“ bezeichnet. Anschließend wird das in der Auslaufbox verbliebene Substrat in ein zweites Auffangbehältnis geschüttet und gewogen. Diese Werte sind in
20 Tabelle 1 mit „Restmasse“ bezeichnet. Zuletzt wird das Substrat aus dem ersten Auffangbehältnis dazugegeben und ebenfalls gewogen. Diese Werte sind in Tabelle 1 mit „Gesamtmasse“ bezeichnet.

Dieser Versuch wird je Substrat dreimal durchgeführt.

Versuchsmatrix	Messgrößen	Sphärische Mikropartikel	Pulver (> 400µm)	Pulver (100µm - 400µm)
Versuch 1	Gesamtmasse	336,80 g	234,00 g	216,50 g
	Abgleitwinkel	31,00°	51,00°	73,00°
	Restmasse	99,46 g	130,00 g	180,00 g
	Restanteil	29,53%	55,56%	83,14%
Versuch 2	Gesamtmasse	339,70 g	229,60 g	215,10 g
	Abgleitwinkel	31,00°	44,00°	73,00°
	Restmasse	98,74 g	109,10 g	172,00 g
	Restanteil	29,07%	47,52%	79,96%
Versuch 3	Gesamtmasse	342,20 g	238,80 g	218,20 g
	Abgleitwinkel	31,00°	67,00°	70,00°
	Restmasse	101,98 g	158,50 g	153,50 g
	Restanteil	29,80%	66,37%	70,35%
Mittelwerte	Gesamtmasse	339,57 g	234,13 g	216,60 g
	Abgleitwinkel	31,00°	54,00°	72,00°
	Restmasse	100,06 g	132,53 g	168,50 g
	Restanteil	29,47%	56,48%	77,82%

Tabelle 1

Durchführung der Biegetests

Die Biegetests wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 14125 durchgeführt. Hierzu wurden aus den Organoblechen Proben mit den Randmaßen 15mm x 100mm hergestellt. Der Abstand zwischen den Auflagerstellen betrug 80mm (siehe Abbildung 2). Die Prüfungen wurden auf einer Zugprüfmaschine der Fa. Zwick als quasi-statische Biegetests mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2mm/min durchgeführt. Aus den Ergebnissen der einzelnen Versuche wurde anschließend die arithmetischen Mittelwerte je Material gebildet (Siehe Tabelle 2 und Tabelle 3). Legende: E_f Biegemodul, σ_{fm} Biegefestigkeit, ϵ_M Dehnung bei Biegefestigkeit, σ_{fB} Biegespannung beim Bruch, ϵ_B Bruchdehnung.

Ergebnisse: T65 XF (Sphärische Mikropartikel) Erfindungsgemäß

	E_f	σ_{fm}	ϵ_M	σ_{fB}	ϵ_B	Dicke a_0	Dicke b_0
Versuchsnr.	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
1	22797,18	272,37	2,36	200,07	3,47	1,73	15,39
2	23491,86	272,94	2,09	189,46	3,22	1,72	15,32
3	22824,93	275,9	2,11	184,37	3,29	1,72	15,04
4	21787,97	260,89	2,25	162,51	4,03	1,77	15,37
5	22473,14	262,08	2,23	162,47	3,14	1,73	15,2
	E_f	σ_{fm}	ϵ_M	σ_{fB}	ϵ_B	Dicke a_0	Dicke b_0
Serie n=5	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
x quer	22675,02	268,84	2,21	179,78	3,43	1,734	15,26
s	618,92	6,86	0,11	16,77	0,36	0,02074	0,1454
v	2,73	2,55	4,92	9,33	10,45	1,2	0,95

10 **Tabelle 2**

Ergebnisse: T65 XF (Pulver) Nicht-erfindungsgemäß

	E_f	σ_{fm}	ϵ_M	σ_{fB}	ϵ_B	Dicke a_0	Dicke b_0
Versuchsnr.	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
1	23859,66	248,9	1,45	154,65	3,28	2,12	15,66
2	24008,52	245,38	1,43	159,92	3,33	2,12	15,73
3	22627,82	242,08	1,58	145,25	4,54	2,15	15,43
4	22860,69	229,76	1,44	137,85	3,24	2,15	15,68
5	23694,66	246,07	1,45	147,61	3,24	2,11	15,74
6	23216,81	240,02	1,41	148,98	3,4	2,13	15,48
	E_f	σ_{fm}	ϵ_M	σ_{fB}	ϵ_B	Dicke a_0	Dicke b_0
Serie n=6	MPa	MPa	%	MPa	%	mm	mm
x quer	23378,03	242,03	1,46	149,04	3,51	2,13	15,62
s	563,24	6,77	0,06	7,63	0,51	0,01673	0,1322
v	2,41	2,8	4,08	5,12	14,58	0,79	0,85

Tabelle 3**5 Charakterisierung von sphärischen Mikropartikeln:**

Für die Charakterisierung der Mikropartikel und Pulverteilchen wurden Mikroskopieaufnahmen in 50facher Vergrößerung mit einem Mikroskop vom Typ Axioplan (Fa. Zeiss) erstellt. Mittels visueller Auswertung wird zunächst die größte Ausdehnung der Teilchen erfasst und mithilfe einer Grafiksoftware (Zeiss Axiovision) und CAD-Software (Solidworks 2012) quantifiziert. Nun werden entlang der Teilchenkontur Bereiche gesucht, in denen die Kontur eine starke Unstetigkeit bzw. Krümmung aufweist. Diese Bereiche werden jeweils durch zwei Sehnen approximiert, sodass der Schnittpunkt der beiden Sehnen möglichst im Punkt mit der größten Krümmung liegt. Anschließend wird der innenliegende Winkel gemessen, der durch die beiden Sehnen gebildet wird. Im Folgenden wird dieser Winkel als Konturwinkel bezeichnet. Sind alle Bereiche, in denen eine starke Unstetigkeit der Teilchenkontur vorliegt approximiert, wird als Ergebnis der Vermessung der Bereich mit dem kleinsten Konturwinkel gewertet. Beispiele von vermessenen Teilchen sind in den Abbildungen Abbildung 4 bis Abbildung 9 dargestellt. Die Ergebnisse aller Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Ergebnisse Partikelvermessung

	Konturwinkel	Kleinster Konturwinkel
Sphärischer Mikropartikel #1	134,17°	134,17°
	151,43°	
Sphärischer Mikropartikel #2	121,82°	121,27°
	121,27°	
Sphärischer Mikropartikel #3	133,60°	133,60°
	151,98°	
Sphärischer Mikropartikel #4	151,84°	147,93°
	150,75°	
	147,93°	
Sphärischer Mikropartikel #5	138,61°	126,28°
	136,19°	
	126,28°	
Pulverpartikel #1	76,31°	76,31°
Pulverpartikel #2	51,40°	51,40°
Pulverpartikel #3	81,05°	81,05°
	122,69°	
Pulverpartikel #4	92,30°	79,97°
	83,03°	
	100,07°	
	79,97°	
Pulverpartikel #5	82,67°	59,09°
	59,09°	

Tabelle 4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Prepregs enthaltend wenigstens folgende Schritte:
-Mikropartikel auf ein Fasergewebe, -legele, -flies oder Ähnliches auftragen,
5 -durch Wärmezufuhr aufschmelzen
wobei Mikropartikel dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80% der Partikel einen Konturwinkel von $> 90^\circ$, aufweisen, verwendet werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 90% der Partikel
10 einen Konturwinkel von $> 90^\circ$, aufweisen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 95% der Partikel einen Konturwinkel von $> 90^\circ$, aufweisen.
- 15 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Konturwinkel der Partikel $> 105^\circ$ aufweist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Konturwinkel der Partikel $> 120^\circ$ aufweist.
20
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80% der Partikel einen maximalen Durchmesser kleiner oder gleich $2000\mu\text{m}$ hat.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens
25 80% der Partikel einen maximalen Durchmesser kleiner oder gleich $1700\mu\text{m}$ hat.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80% der Partikel einen maximalen Durchmesser kleiner oder gleich $1300\mu\text{m}$ hat.
- 30 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80% der Partikel einen maximalen Durchmesser größer oder gleich $100\mu\text{m}$ haben.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80% der Partikel einen maximalen Durchmesser größer oder gleich $200\mu\text{m}$ haben.
35
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80% der Partikel einen maximalen Durchmesser größer oder gleich $400\mu\text{m}$ haben.

12. Polymer-Prepregs erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Verwendung eines Polymer-Prepregs gemäß Anspruch 12 zur Herstellung von
5 Verbundwerkstoffen.
14. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass
wenigstens folgende Schritte verrichtet werden:
- 10
- Herstellung der Mikropartikel, wobei mindestens 80% der Partikel einen
Konturwinkel von $> 90^\circ$, aufweisen
 - Herstellung des Mikropartikel-Prepregs
 - Verpressen des Mikropartikel-Prepregs zu einem Verbundwerkstoff
15. Verbundwerkstoff erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 14.
15

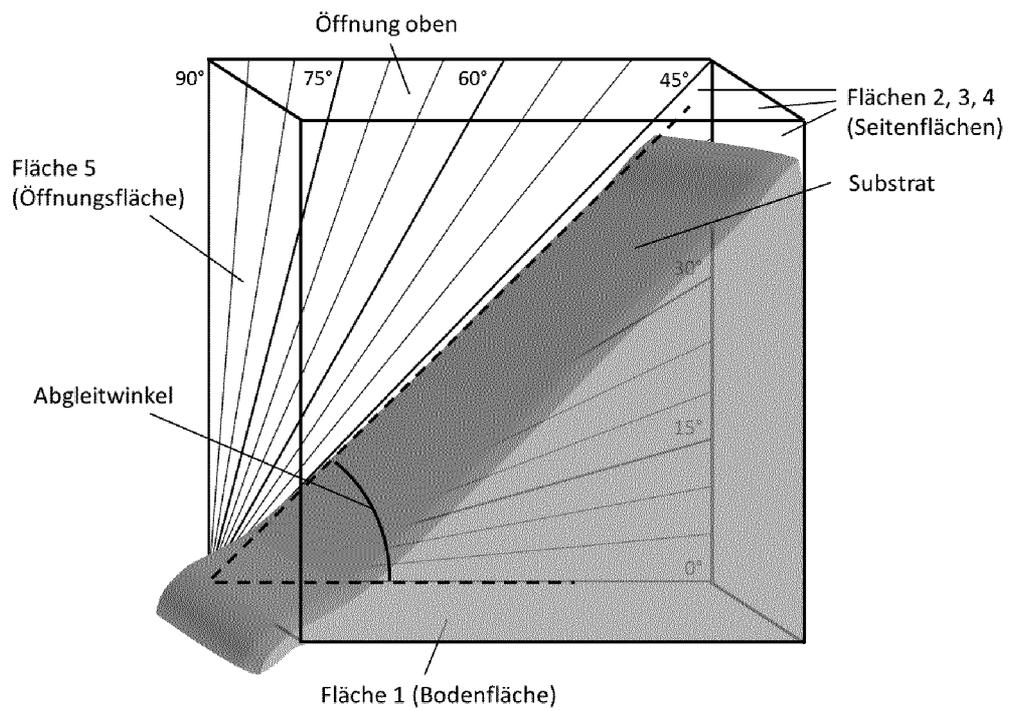
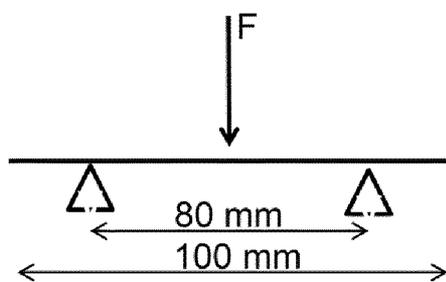


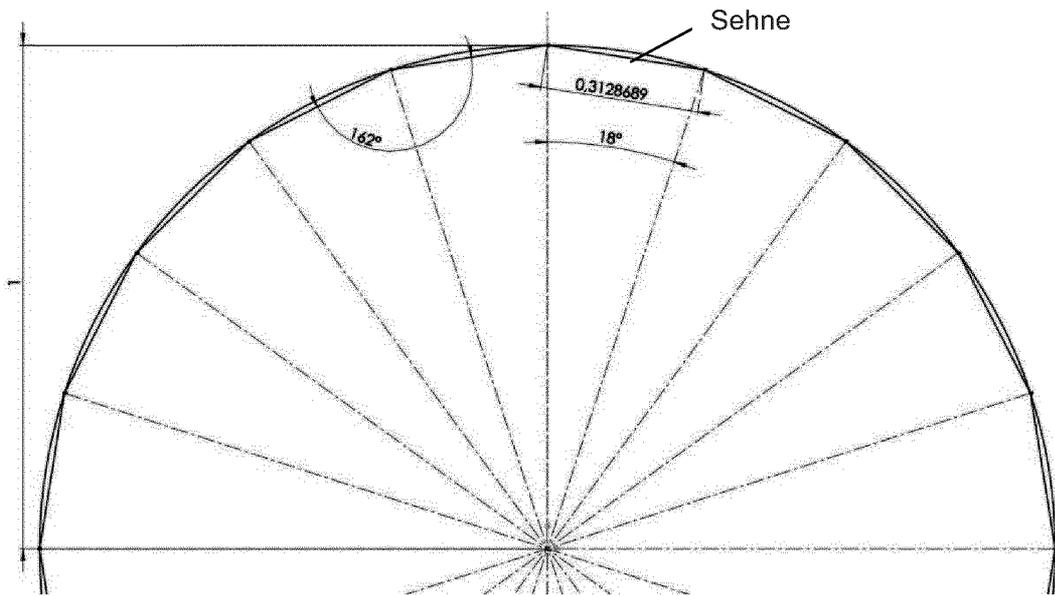
Abbildung 1



5

- Abbildung 2

- 2/6 -



- Abbildung 3

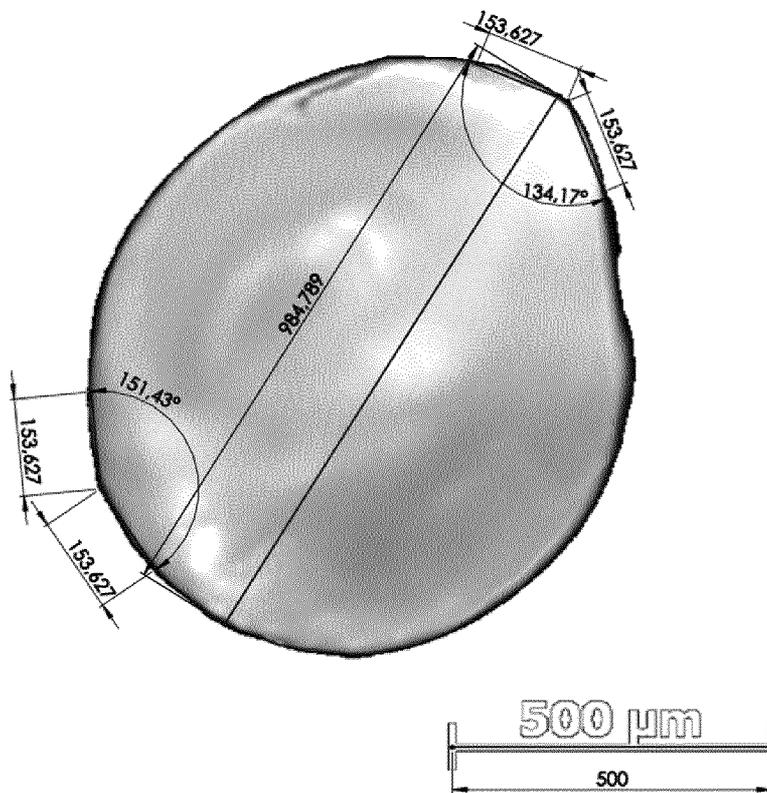


Abbildung 4

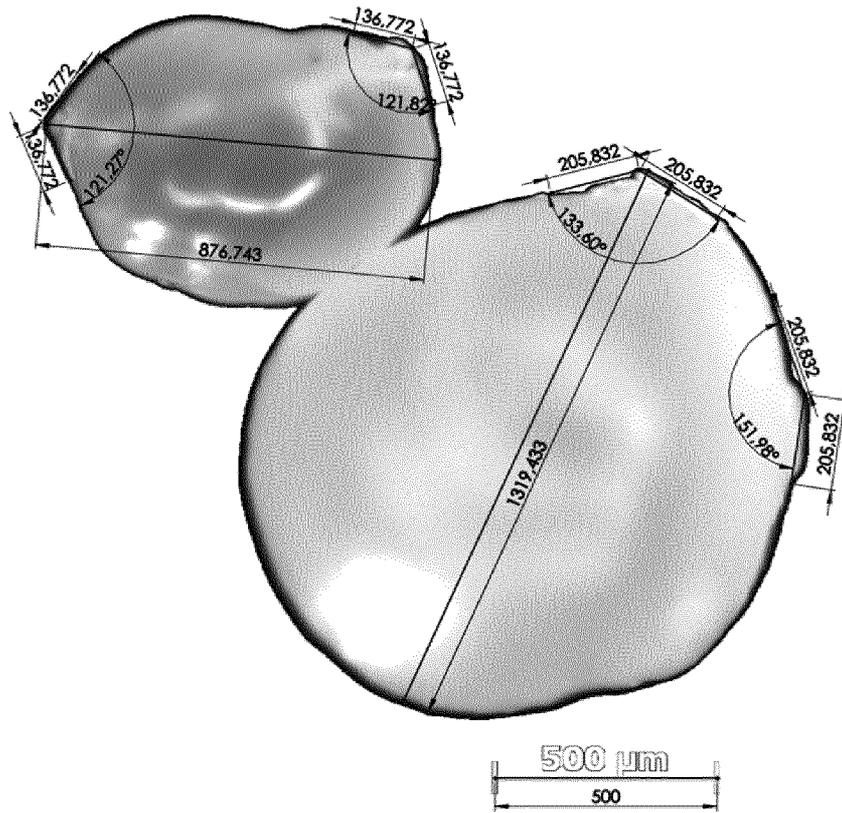


Abbildung 5

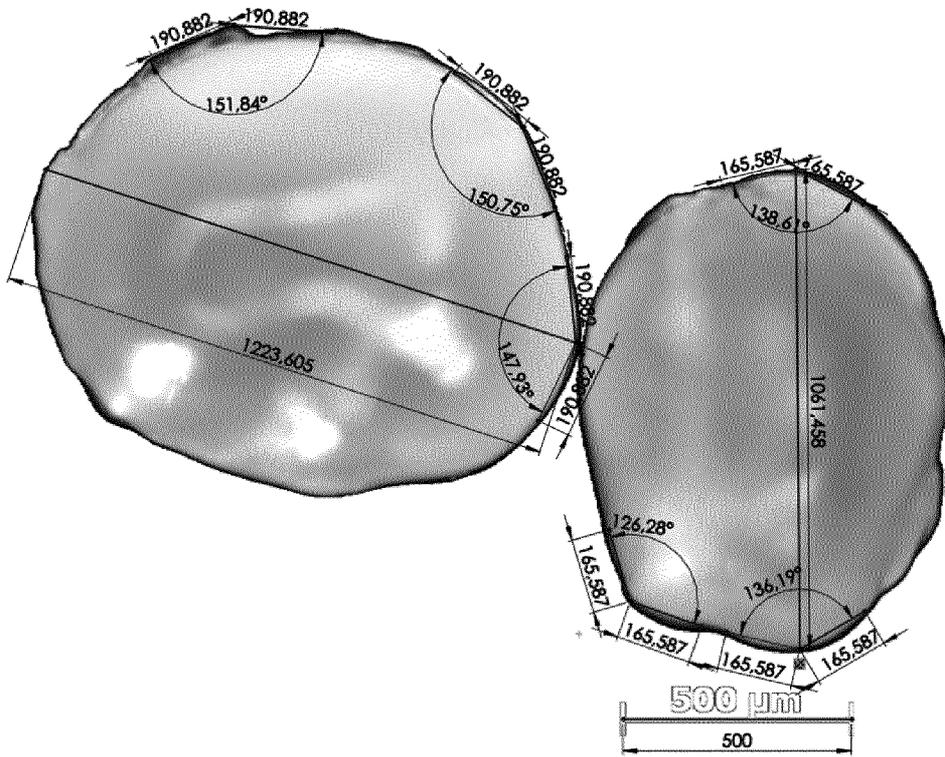


Abbildung 6

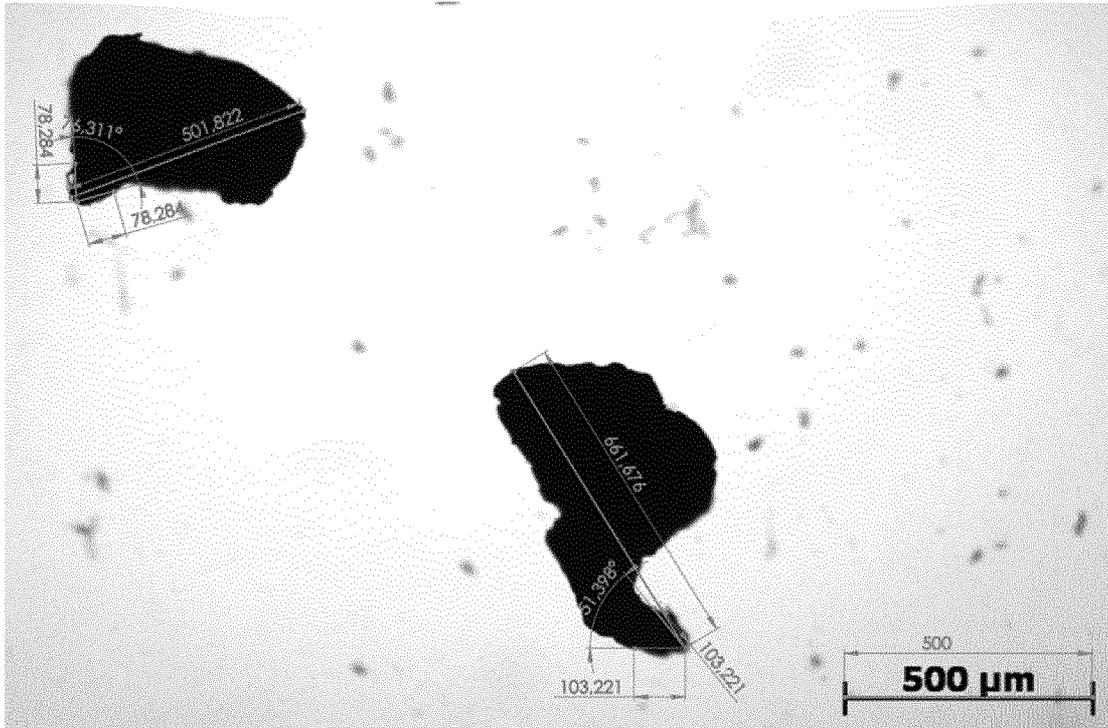


Abbildung 7

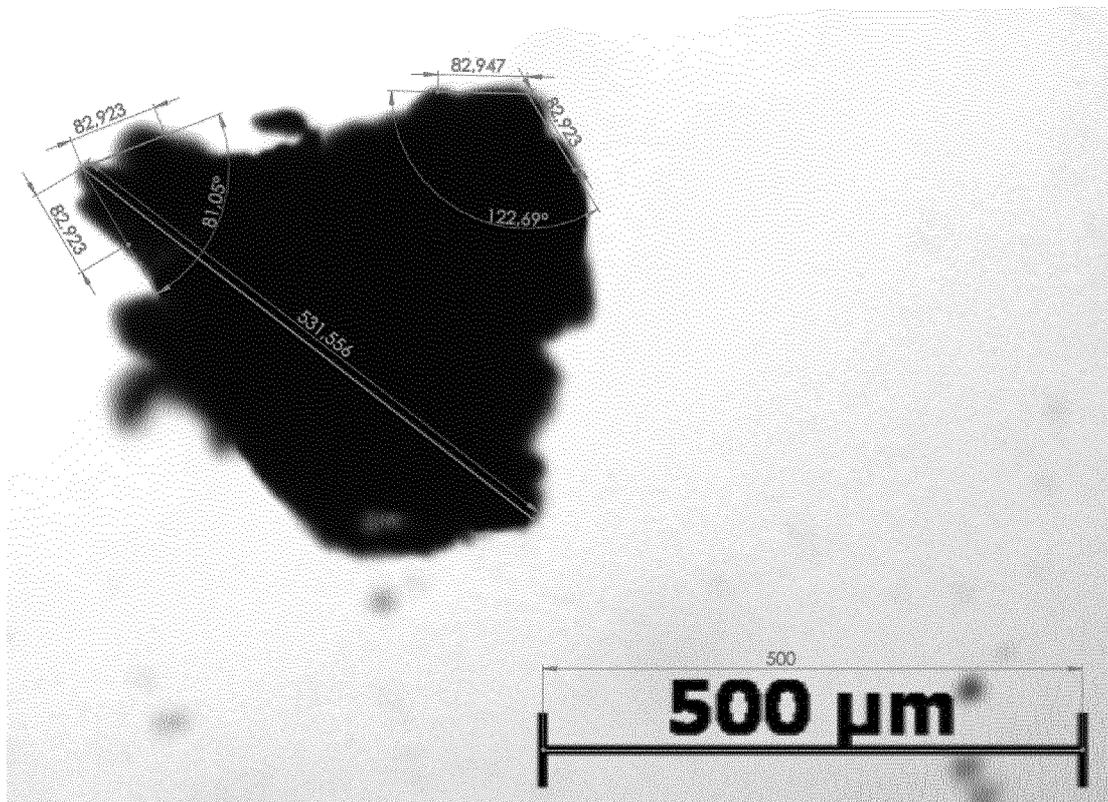


Abbildung 8

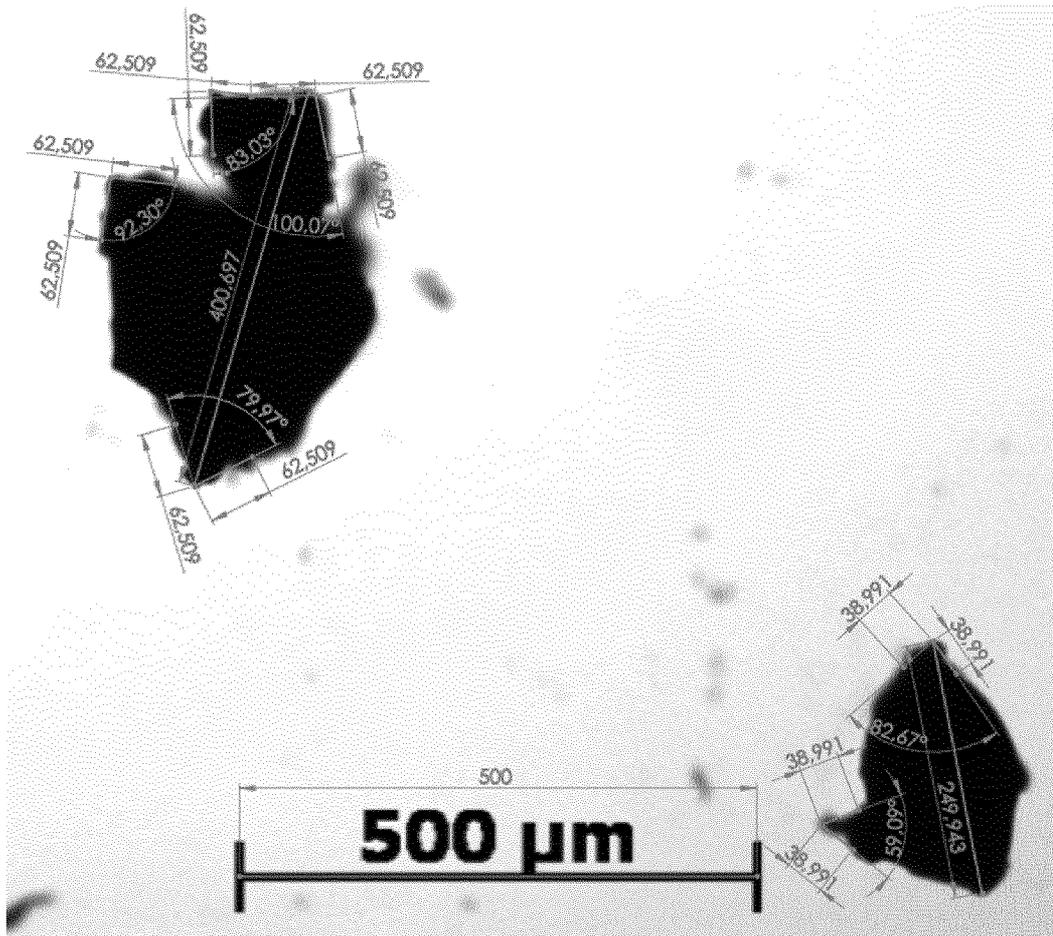


Abbildung 9

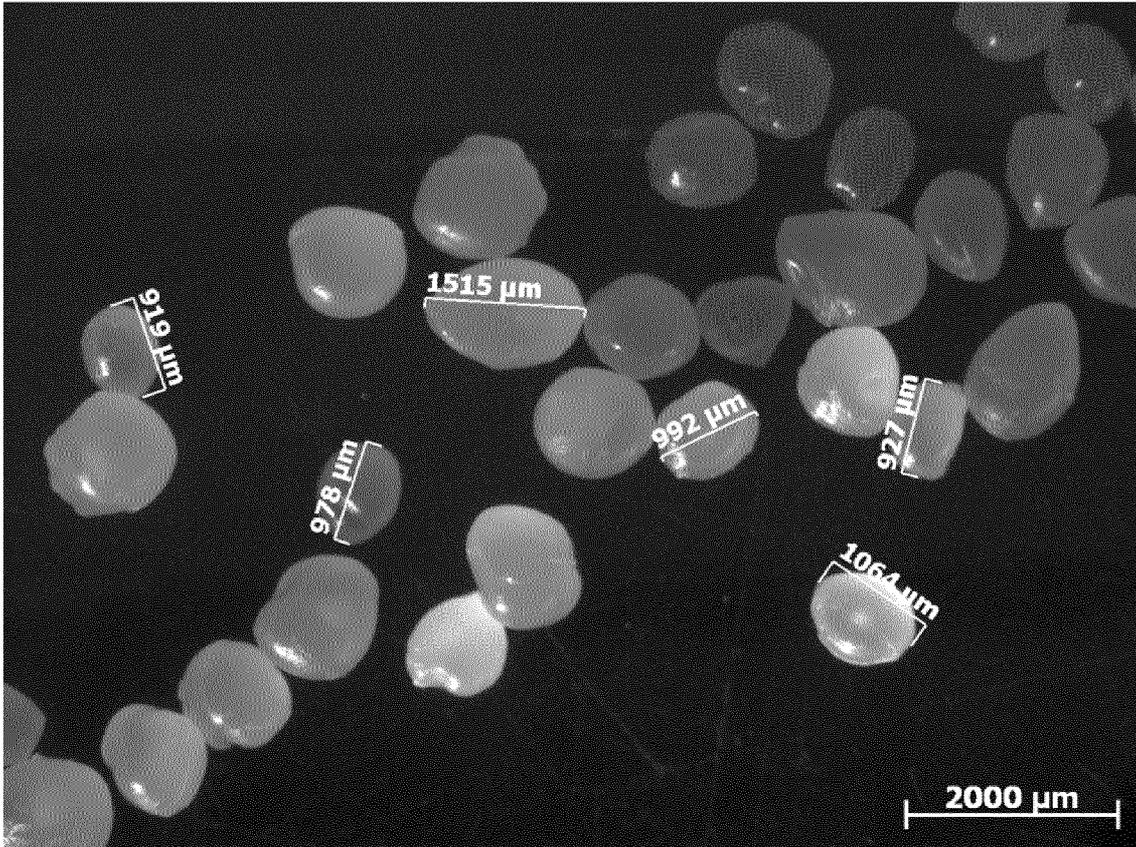


Abbildung 10

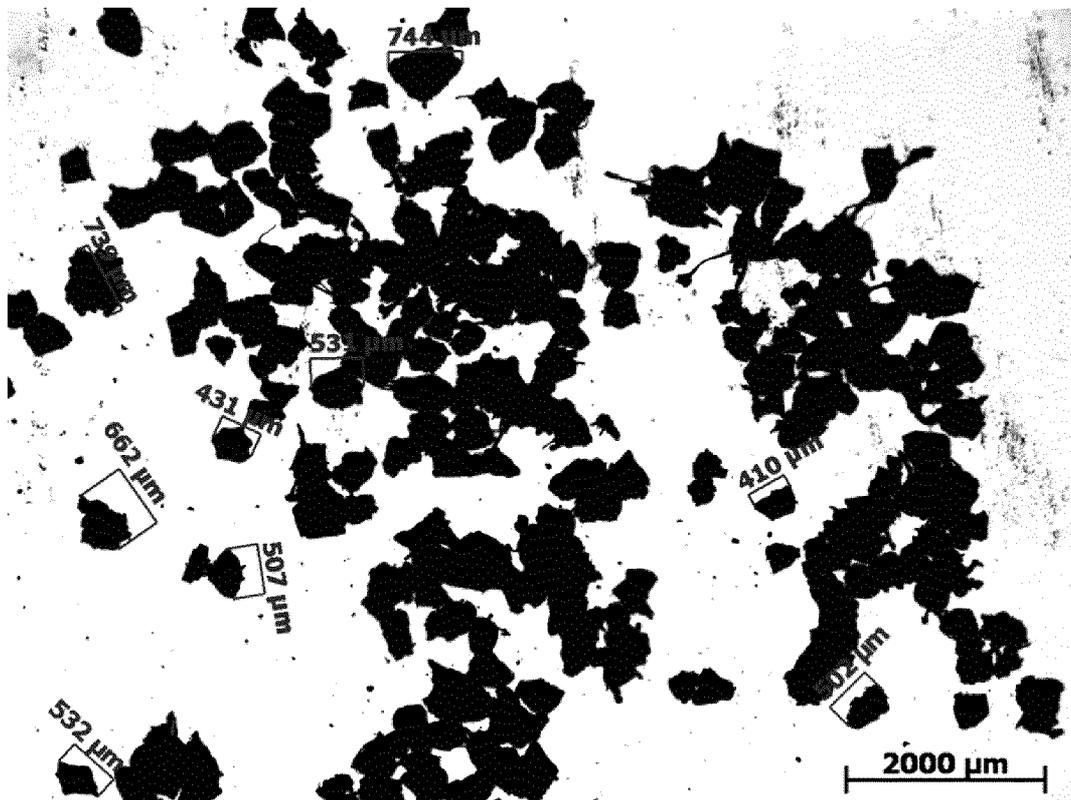


Abbildung 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/069372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29B15/10
ADD. B29K101/12

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)
B29B

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	US 4 626 306 A (CHABRIER GILBERT [FR] ET AL) 2 December 1986 (1986-12-02) column 1, line 10 - line 47 claims 1,2	1-15
X	FR 2 659 595 A1 (INST NAT RECH CHIMIQUE [FR]) 20 September 1991 (1991-09-20) page 1, line 1 - line 15 page 4, line 17 - line 19 page 5, line 4 - line 8 claim 1	1-15
X	WO 02/068356 A1 (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP [US]; FLAUTT MARTIN C [US]; DIWANJI ASHI) 6 September 2002 (2002-09-06) page 3, line 30 - page 4, line 1 claim 2	1-15
	----- -/--	

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 15 January 2014	Date of mailing of the international search report 21/01/2014
----------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/069372

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 885 704 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 23 December 1998 (1998-12-23) page 2, line 5 - line 12 page 5, line 2 - line 3 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/069372

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4626306	A	02-12-1986	AT 22841 T 15-11-1986
			AU 551963 B2 15-05-1986
			CA 1207967 A1 22-07-1986
			DE 93748 T1 16-02-1984
			DE 3273752 D1 20-11-1986
			DK 326983 A 15-07-1983
			EP 0093748 A1 16-11-1983
			FI 832352 A 28-06-1983
			FR 2516441 A1 20-05-1983
			IT 1148471 B 03-12-1986
			JP S641507 A 05-01-1989
			JP H0358894 B1 06-09-1991
			JP S6367446 B1 26-12-1988
			JP S58501943 A 17-11-1983
			NO 832501 A 08-07-1983
			US 4626306 A 02-12-1986
WO 8301755 A1 26-05-1983			
FR 2659595	A1	20-09-1991	DE 69107203 D1 16-03-1995
			DE 69107203 T2 28-09-1995
			EP 0520018 A1 30-12-1992
			FR 2659595 A1 20-09-1991
			JP H05505775 A 26-08-1993
			US 5328736 A 12-07-1994
			WO 9114044 A1 19-09-1991
WO 02068356	A1	06-09-2002	NONE
EP 0885704	A1	23-12-1998	DE 69723965 D1 11-09-2003
			DE 69723965 T2 12-02-2004
			EP 0885704 A1 23-12-1998
			US 6117551 A 12-09-2000
			WO 9826912 A1 25-06-1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B29B15/10 ADD. B29K101/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B29B		
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	US 4 626 306 A (CHABRIER GILBERT [FR] ET AL) 2. Dezember 1986 (1986-12-02) Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 47 Ansprüche 1,2 -----	1-15
X	FR 2 659 595 A1 (INST NAT RECH CHIMIQUE [FR]) 20. September 1991 (1991-09-20) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 15 Seite 4, Zeile 17 - Zeile 19 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 8 Anspruch 1 -----	1-15
X	WO 02/068356 A1 (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP [US]; FLAUTT MARTIN C [US]; DIWANJI ASHI) 6. September 2002 (2002-09-06) Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 1 Anspruch 2 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. Januar 2014		21/01/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Jouannon, Fabien

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 885 704 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 12 Seite 5, Zeile 2 - Zeile 3 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/069372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4626306	A	02-12-1986	AT 22841 T 15-11-1986
			AU 551963 B2 15-05-1986
			CA 1207967 A1 22-07-1986
			DE 93748 T1 16-02-1984
			DE 3273752 D1 20-11-1986
			DK 326983 A 15-07-1983
			EP 0093748 A1 16-11-1983
			FI 832352 A 28-06-1983
			FR 2516441 A1 20-05-1983
			IT 1148471 B 03-12-1986
			JP S641507 A 05-01-1989
			JP H0358894 B1 06-09-1991
			JP S6367446 B1 26-12-1988
			JP S58501943 A 17-11-1983
			NO 832501 A 08-07-1983
			US 4626306 A 02-12-1986
WO 8301755 A1 26-05-1983			

FR 2659595	A1	20-09-1991	DE 69107203 D1 16-03-1995
			DE 69107203 T2 28-09-1995
			EP 0520018 A1 30-12-1992
			FR 2659595 A1 20-09-1991
			JP H05505775 A 26-08-1993
			US 5328736 A 12-07-1994
			WO 9114044 A1 19-09-1991

WO 02068356	A1	06-09-2002	KEINE

EP 0885704	A1	23-12-1998	DE 69723965 D1 11-09-2003
			DE 69723965 T2 12-02-2004
			EP 0885704 A1 23-12-1998
			US 6117551 A 12-09-2000
			WO 9826912 A1 25-06-1998
