



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 38 458 T2** 2008.07.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 223 015 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 38 458.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 075 939.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B29B 15/12** (2006.01)
C03C 25/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

695504	12.08.1996	US
695909	12.08.1996	US

(73) Patentinhaber:

Owens Corning, Toledo, Ohio, US

(74) Vertreter:

**Rummler, F., Dipl.-Ing.Univ., Pat.-Anw., 80802
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, LI, LU, NL,
SE**

(72) Erfinder:

**Woodside, Andrew B., Pickerington, Ohio 43147,
US**

(54) Bezeichnung: **Chemische Behandlung für Fasern und drahtbeschichtete Verbundwerkstoffstränge zum Formen von faserverstärkten thermoplastischen Verbundwerk-Stoffgegenständen**

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

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

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET UND GEWERBLICHE ANWENDBARKEIT DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft im Allgemeinen das Auftragen einer chemischen Behandlung auf Fasern, die für die Verarbeitung in einen Verbundwerkstoff geeignet sind. Genauer betrifft die Erfindung das Auftragen einer chemischen Behandlung auf Fasern, wobei die chemische Behandlung eine niedrige Viskosität aufweist und im Wesentlichen frei von einem reaktionsunfähigen Lösemittel ist. Noch genauer betrifft die Erfindung die Verwendung von Wärmeenergie, um die Viskosität herabzusetzen und die Benetzungsfähigkeit einer chemischen Behandlung zu verbessern, nachdem die Behandlung auf die Fasern aufgetragen ist und/oder, um die Molekülmasse der aufgetragenen chemischen Behandlung zu erhöhen oder diese zu härten, wobei es nur eine geringe – wenn überhaupt eine – Erzeugung von flüchtigem organischem Kohlenstoff (VOC für engl. volatile organic carbon) gibt.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Fasern oder fasrige Materialien werden häufig als Verstärkungen in Verbundwerkstoffmaterialien verwendet. Glas- und andere Keramikfasern werden im Allgemeinen hergestellt, indem die Keramik in geschmolzener Form einer Ziehöse zugeführt wird, Fasern aus der Ziehöse gezogen werden, eine chemische Behandlung, wie beispielsweise eine Schlichte, auf die gezogenen Keramikfasern aufgetragen wird und die geschlichteten Fasern dann zu einem Towgarn oder Strang zusammengelegt werden. Es gibt im Grunde drei bekannte allgemeine Arten von chemischen Behandlungen: lösemittelbasierte Systeme, schmelzebasierte Systeme und strahlungshärtungsbasierte Systeme.

[0003] In einem weiteren Sinne umfassen lösemittelbasierte chemische Behandlungen organische Materialien, welche in wässrigen Lösungen (d. h. in Wasser aufgelöst, suspendiert oder anderweitig dispergiert) sind, sowie jene, die in organischen Lösemitteln aufgelöst werden. Die US-Patente Nr. 5,055,119, 5,034,276 und 3,473,950 offenbaren Beispiele für solche chemische Behandlungen. Das Lösemittel (d. h. Wasser, ein organisches Lösemittel oder ein anderes geeignetes Lösemittel) wird verwendet, um die Viskosität der chemischen Behandlung herabzusetzen, um die Benetzung der Glasfasern zu ermöglichen. Das Lösemittel ist im Wesentlichen nicht reaktionsfähig mit den anderen Bestandteilen der chemischen Behandlung und wird nach dem Benetzen der Glasfasern aus der chemischen Behandlung ausgetrieben. Bei jedem Prozess zum Auftragen von lösemittelbasierten chemischen Behandlungen wird eine externe Wärmequelle oder ir-

gendeine andere faserexterne Vorrichtung verwendet, um das Wasser oder ein anderes Lösemittel aus der aufgetragenen chemischen Behandlung zu verdampfen oder anderweitig zu entfernen und eine Beschichtung aus organischem Material auf den Glasfasern zurückzulassen. Ein Nachteil eines lösemittelbasierten Prozesses ist, dass der zusätzliche Schritt des Entfernens des Lösemittels die Produktionskosten erhöht. Außerdem sind einige organische Lösemittel leicht entflammbar in Dampfform und stellen eine Brandgefahr dar. Ein anderes Problem bei lösemittelbasierten Systemen ist, dass es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, ist, das ganze Lösemittel aus der aufgetragenen chemischen Behandlung zu entfernen. Daher sind lösemittelbasierte chemische Behandlungen praktisch auf jene Systeme beschränkt, bei welchen irgendein restliches Lösemittel, das in der Beschichtung aus organischem Material die auf den Fasern verbleibt, zurückgelassen wird, keine bedeutsame negative Auswirkung hat.

[0004] Bei früheren schmelzebasierten chemischen Behandlungen werden thermoplastische organische Feststoffe geschmolzen und auf die Glasfasern aufgetragen. Die US-Patente Nr. 4,567,102, 4,537,610, 3,783,001 und 3,473,950 offenbaren Beispiele für solche chemische Behandlungen. Ein Nachteil von früheren schmelzebasierten Prozessen sind die Energiekosten, die mit dem Schmelzen der chemischen Behandlungen verbunden sind. Die organischen Feststoffe, die bei früheren schmelzebasierten Systemen verwendet werden, werden bei verhältnismäßig hohen Temperaturen geschmolzen, um die geschmolzenen organischen Feststoffe auf die Glasfasern aufzutragen. Die hohen Temperaturen werden benötigt, da die organischen Feststoffe, die in der Vergangenheit verwendet wurden, verhältnismäßig hohe Molekülmassen aufweisen. Solche hohen Schmelztemperaturen stellen für die Arbeiter auch die Gefahr dar, durch die Geräte, die zum Schmelzen des Kunststoffmaterials verwendet werden, und durch das geschmolzene Kunststoffmaterial selbst Verbrennungen zu erleiden. Außerdem werden normalerweise Spezialgeräte benötigt, um das hochtemperaturgeschmolzene Kunststoffmaterial aufzutragen oder anderweitig zu bearbeiten.

[0005] Die strahlungshärtungsbasierten chemischen Verfahren sind normalerweise acrylatbasierte organische Chemikalien, entweder mit oder ohne Lösemittel, welche durch einen Fotoinitiator mit Ultraviolettstrahlung gehärtet werden. Die US-Patente Nr. 5,171,634 und 5,011,523 offenbaren Beispiele für solche chemische Behandlungen. Ein bedeutender Nachteil von Prozessen, welche solche chemische Behandlungen verwenden, ist, dass die verwendete Strahlung, wie beispielsweise Ultraviolettstrahlung, und die verwendete chemische Behandlung, wie beispielsweise Acrylate, verhältnismäßig gefährlich sind und oft eine spezielle Bearbeitung und spezielle Si-

cherheitsvorkehrungen erfordern. Einige dieser Prozesse, wie beispielsweise jene, die in US-Patent Nr. 5,171,634 offenbart werden, erfordern, dass die Strahlungshärtung etliche Male wiederholt wird, um den bestmöglichen Nutzen zu erhalten. Jeder zusätzliche Strahlungshärtungsschritt erhöht die Gefahren, die damit verbunden sind, und erlegt dem Prozess zusätzliche Kosten auf. Außerdem stellen strahlungshärtbare wärmehärtbare Kunststoffe und ihre erforderlichen Fotoinitiatoren ein hoch spezialisiertes Gebiet der Chemie wärmehärtbarer Kunststoffe dar. Folglich sind solche strahlungshärtbaren chemischen Behandlungen teuer und mit verschiedenen Klassen von Matrixharzen im Allgemeinen nicht kompatibel.

[0006] Dokument GB-A-706832 offenbart alle Merkmale des Oberbegriffs von Anspruch 1. Dokument EB-A-657395 offenbart den Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs 14.

[0007] Um Verbundwerkstoffteile herzustellen, werden die Glasfaserstränge häufig in einem Off-live-Imprägnierungsprozess mit einem Polymerharz chemisch weiterbehandelt. Das Harz kann ein wärmegehärtetes Ein- oder Zweikomponentenharz oder ein thermoplastisches Harz sein. In einem Beispiel werden vorher gebildete und geschlichtete Endlosglasfasern mit einem wärmehärtbaren Harz imprägniert und dann durch eine geheizte Pultrusionsdüse gezogen, um das Harz auszuhärten und den Verbundwerkstoffgegenstand, wie beispielsweise Leiterschienen, herzustellen. In solch einem Off-line-Prozess müssen die Endlosglasfasern auf irgendeine Weise getrennt werden, um die Imprägnierung des Harzes zwischen den Fasern zu ermöglichen, und dann wieder vereint werden. Dieses Erfordernis führt beinahe immer zur Verwendung von zusätzlichen Geräten, wie beispielsweise Streichstäben, Imprägnierungsbädern und Trocknungs- oder Härtingsöfen. Diese Arten von Prozessen weisen den Nachteil auf, dass sie dem Prozess Kosten und Komplexität hinzufügen. Außerdem kann die resultierende zusätzliche Bearbeitung der Glasfasern das Brechen der einzelnen Glasfilamente und dadurch eine Verschlechterung der Eigenschaften des Verbundwerkstoffgegenstands verursachen. Daher sind solche Off-line-Prozesse, obwohl sie wirksam sein können, zeitraubend und unrationell (z. B. indem sie zusätzliche Verfahrensschritte erfordern) und infolgedessen teuer.

[0008] Demgemäß besteht auf dem Fachgebiet ein Bedarf an einem sicheren, wirksameren und kostengünstigeren Prozess zum Auftragen einer chemischen Behandlung auf Glasfasern, bei welchem die Viskosität der chemischen Behandlung niedrig genug ist, um die Glasfasern ohne Notwendigkeit eines Lösemittels ausreichend zu benetzen, wobei die chemische Behandlung keine Strahlungshärtung erfordert und die Viskosität der aufgetragenen chemischen Behandlung bei sehr geringer – wenn überhaupt ei-

ner – Erzeugung von Wasser-, flüchtigem organischem Kohlenstoff- (VOC für engl. volatile organic carbon) oder einem anderem Lösemitteldampf zunimmt, und wobei die resultierenden chemisch behandelten Glasfasern zur anschließenden Verarbeitung zu einem Verbundwerkstoffgegenstand geeignet sind.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0009] Ein Ziel der Erfindung ist die Erzielung einer chemischen Behandlung für Fasern, wie zum Beispiel Glasfasern, die im Wesentlichen frei von einem reaktionsunfähigen Lösemittel ist. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer lösungsmittelfreien chemischen Behandlung, die im Wesentlichen nicht lichterhärtbar ist. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer derartigen chemischen Behandlung, die eine verbesserte Benetzungsfähigkeit aufweist. Ein weiteres Ziel ist die Bereitstellung einer lösemittelfreien Behandlung, die gehärtet werden oder deren Viskosität durch die Zuführung von Wärmeenergie auf die mit chemischer Behandlung beschichtete Fasern reduziert werden kann.

[0010] Diese Ziele werden unter anderem durch ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffprodukts erreicht, das die folgenden Schritte umfasst: Auftragen einer wärmehärtbaren Zusammensetzung auf eine Mehrzahl von Fasern, einschließlich Glasfasern oder synthetisch verstärkte Fasern, um Fasern zu bilden, die mit der aufgetragenen Zusammensetzung beschichtet sind, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen lösemittelfrei und im Wesentlichen nicht lichterhärtbar ist; und Erwärmen der aufgetragenen Zusammensetzung, um dadurch die Viskosität wenigstens eines Abschnitts der aufgetragenen Zusammensetzung zu senken, oder um die aufgetragene Zusammensetzung wenigstens teilweise zu härten, oder beides, um beschichtete Fasern zu bilden, wobei die Energie, die verwendet wird, um die Zusammensetzung zu erwärmen, vollständig von der Wärmeenergie bereitgestellt wird, die von der Mehrzahl der Fasern ausgestrahlt wird.

[0011] Die Zusammensetzung kann in einer Menge von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-% um die Mehrzahl von Fasern zu schichten, oder in einer Menge von etwa 2 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% um die Mehrzahl von Fasern vorzuimprägnieren, aufgetragen werden. Die Fasern können ferner polymere Matrixfasern umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Verstärkungsfasern Verstärkungsglasfasern, und der Erwärmungsschritt umfasst das Zuführen von Wärmeenergie zu der aufgetragenen chemischen Behandlung, die von den Verstärkungsglasfasern abgegeben wird, wobei die Verstärkungsglasfasern während des Auftragschritts vorzugsweise eine Temperatur von 150°C bis 350°C

und insbesondere von 200°C bis 300°C aufweisen. Die Verstärkungsfasern können vorgeformte Verstärkungsfasern umfassen, wobei das Verfahren ferner den Schritt des Vorwärmens der vorgeformten Verstärkungsfasern umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die chemische Behandlung wärmehärtbar, und der Erwärmungsschritt härtet einen Teil der aufgetragenen chemischen Behandlung wenigstens teilweise aus. Alternativerweise ist die chemische Behandlung thermoplastisch, und der Erwärmungsschritt setzt die Viskosität wenigstens eines Teiles der aufgetragenen chemischen Behandlung herab. Das Verfahren kann ferner einen Schritt des Zusammenlegens der beschichteten Fasern zu einem Verbundwerkstoffstrang umfassen, und der Erwärmungsschritt kann nach dem Zusammenlegeschritt erfolgen. Die chemische Behandlung kann ein organisches Material enthalten, wobei der Verbundwerkstoffstrang einen Gehalt an organischem Material von etwa 2 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% aufweist. Das Verfahren kann auch den Schritt des Ausbildens des Verbundwerkstoffstrangs zu einem Verbundwerkstoffgegenstand mit einer Mehrzahl von Fasern umfassen, die in einer Matrix angeordnet sind, die wenigstens teilweise durch die aufgetragene chemische Behandlung gebildet wird. Die Mehrzahl von Fasern umfasst wahlweise polymere Matrixfasern, welche wenigstens einen Teil der Matrix des Verbundwerkstoffgegenstands bilden. Der Bildungsschritt kann in-line mit dem Zusammenlegeschritt erfolgen. Außerdem können die Verstärkungsfasern und die Matrixfasern miteinander vermischt werden, um die Mehrzahl von Fasern zu bilden. Der Auftragschritt kann das gleichzeitige Beschichten der Verstärkungsfasern und der Matrixfasern mit der chemischen Behandlung einbeziehen.

[0012] Darüber hinaus betrifft die Erfindung eine wärmehärtende Zusammensetzung zum Auftragen auf Fasern zum Verarbeiten zu einem Verbundwerkstoffstrang, der geeignet ist, um in einer Matrix angeordnet zu werden, um durch ein wie oben beschriebenes Verfahren einen faserverstärkten Verbundwerkstoffartikel zu bilden. Die wärmehärtende Zusammensetzung umfasst einen Filmbildner, der wenigstens ein multifunktionales Monomer und ein monofunktionales Monomer von geringer Molekülmasse umfasst. Der Filmbildner umfasst ein Monomer, das aus Polyesteralkyd, Vinylester, Amidsäure, reaktiven Diels-Alder-Spezies und Cope-Umlagerungsverbindungen ausgewählt ist. Die Zusammensetzung umfasst ferner ein Haftmittel, das ein funktionalisiertes organisches Substrat umfasst. Die Zusammensetzung ist wenigstens teilweise hitzehärtbar, im Wesentlichen lösemittelfrei und im Wesentlichen nicht lichterhärtbar.

[0013] Die Zusammensetzung kann ein Verarbeitungshilfsmittel umfassen. Das Verarbeitungshilfsmittel kann ein epoxyfunktionales Viskositätsmodifikati-

onsmittel oder Butoxyethylstearat enthalten. Die Zusammensetzung ist vorzugsweise bei einer Temperatur von 150°C bis 350°C hitzehärtbar. Die Zusammensetzung weist vorzugsweise eine Viskosität von bis zu etwa 300 cps bei einer Temperatur von 93 bis 110°C auf.

[0014] Andere Ziele, Merkmale und Vorteile der verschiedenen Aspekte der vorliegenden Erfindung werden aus der detaillierten Beschreibung der Erfindung, ihrer bevorzugten Ausführungsformen unter Bezugnahme der beiliegenden Zeichnungen ersichtlich.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0015] [Fig. 1](#) ist eine perspektivische Ansicht einer Ausführungsform einer Vorrichtung zum chemischen Behandeln von Fasern, die aus einem geschmolzenen Material endlos geformt werden und zum Herstellen eines Verbundwerkstoffgegenstands geeignet sind.

[0016] [Fig. 2](#) ist eine perspektivische Ansicht einer anderen Ausführungsform eines Systems zum chemischen Behandeln von Fasern, wobei ein Wärmespeicher zwischen einem Faserbildungsmechanismus und einem Auftraggerät der chemischen Behandlung angeordnet ist;

[0017] [Fig. 3](#) ist eine perspektivische Ansicht einer zusätzlichen Ausführungsform einer Vorrichtung zum chemischen Behandeln von Fasern, welche aus einem geschmolzenen Material endlos geformt werden, und vorgeformten Fasern, welche von Wickelkörpern gezogen werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG UND BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGEN DER ERFINDUNG LÖSEMITTELFREIE CHEMISCHE BEHANDLUNGEN

[0018] Ein allgemeiner Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung von im Wesentlichen lösemittelfreien chemischen Behandlungen zum Auftragen auf Fasern, die zu Verbundwerkstoffgegenständen verarbeitet werden. Eine oder mehrere chemische Behandlungen können zum Beispiel mit einem oder mehreren herkömmlichen Auftraggeräten auf die Fasern aufgetragen werden, um eine ausreichende Anzahl der Verstärkungsfasern zu schichten und/oder vorzuimprägnieren, um die gewünschten Verbundwerkstoffeigenschaften zu erhalten.

[0019] Genauer gesagt werden Fasern oder Filamente mit einer chemischen Behandlung geschichtet und/oder vorimprägniert. Die chemische Behandlung weist eine niedrige Viskosität auf, ist im Wesentlichen frei von einem reaktionsunfähigen Lösemittel und wird nicht durch eine aktinische Strahlung gehärtet. Die niedrige Viskosität kann durch Wählen von Bestandteilen von verhältnismäßig geringer Molekül-

masse für die chemische Behandlung erhalten werden.

[0020] Wärmeenergie kann verwendet werden, um die Viskosität herabzusetzen und die Benetzungsfähigkeit der chemischen Behandlung zu verbessern, nachdem die Behandlung auf die Fasern aufgetragen ist. Zusätzlich oder alternativ dazu kann Wärmeenergie verwendet werden, um die Molekülmasse der aufgetragenen chemischen Behandlung zu erhöhen oder diese anderweitig zu härten (d. h. zu vernetzen oder die Molekülmasse derselben anderweitig zu erhöhen). Es gibt es nur eine geringe – wenn überhaupt eine – Erzeugung von Wasserdampf, flüchtigem organischem Kohlenstoff- oder VOC-Dampf oder einem anderen Lösemitteldampf.

[0021] Die resultierenden chemisch behandelten Fasern sind zum Bilden eines Verbundwerkstoffstrangs, z. B. eines vorimprägnierten Strangs („Prepregs“) geeignet. Der Verbundwerkstoffstrang kann anschließend in-line oder off-line zu einem Verbundwerkstoffgegenstand verarbeitet werden, der Verstärkungsfasern aufweist, die in einem polymeren Matrixmaterial angeordnet sind.

[0022] Eine Vorrichtung, die zum Herstellen eines oder mehrerer Verbundwerkstoffstränge in Faden- oder Pelletform geeignet ist, die sich eignen, um zu faserverstärkten thermoplastischen Verbundwerkstoffgegenständen geformt zu werden, umfasst eine Quelle von Verstärkungsfasern und wahlweise eine Quelle einer oder mehrerer anderer Arten von Fasern. Eine solche Quelle ist eine Ziehöse von geschmolzenem Verstärkungsmaterial (z. B. Glas), aus der endlose Verstärkungsfasern in ausreichender Anzahl gezogen werden können, um wenigstens einen Teil – wenn nicht die Gesamtheit – des Strangs zu bilden. Es kann auch wünschenswert sein, dass es sich bei der Quelle von Verstärkungsfasern um eine oder mehrere Spulen oder andere Wickelkörper von vorgeformten Verstärkungsfasern handelt. Eine Quelle von vorgeformten Verstärkungsfasern kann zusammen mit einer Quelle von endlos geformten Verstärkungsfasern verwendet werden. Die Quelle von Fasern kann auch Matrixfasern umfassen, die zum Beispiel aus einer Ziehöse oder einer Spinnmaschine endlos hergestellt und/oder vorgeformt und in geeigneten Wickelkörpern, wie beispielsweise Spulen, bereitgestellt werden.

[0023] Wenn Verstärkungsglasfasern gebildet werden, bildet der Faserbildungsmechanismus die Fasern aus einer Quelle von geschmolzenem Glasfasermaterial, wie beispielsweise einer herkömmlichen Glasfaserbildungsziehöse. Der Faserbildungsvorgang kann off-line aus dem oder in-line mit dem Rest der Vorrichtung durchgeführt werden. Wenn die Fasern, die gebildet werden, Verstärkungsglasfasern sind, bildet der Fasernbildungsmechanismus die Fa-

sern aus einer Quelle von geschmolzenem Verstärkungsglasfasermaterial. Der Faserbildungsmechanismus bildet die Fasern derart, dass sie eine Zeit lang Wärmeenergie abgeben, nachdem sie gebildet wurden.

[0024] Ein Auftraggerät wird zum Auftragen der chemischen Behandlung auf im Wesentlichen alle der Fasern verwendet. Das Auftraggerät kann eine herkömmliche oder jede andere Konstruktion aufweisen, die geeignet ist, die gewünschte Art und Menge von chemischer Behandlung aufzutragen. Das Auftraggerät kann mit dem Faserbildungsmechanismus zum Auftragen einer chemischen Behandlung auf die Fasern, um eine Mehrzahl von beschichteten Fasern zu bilden, in-line angeordnet werden. Das Auftraggerät trägt die chemische Behandlung auf, welche im Wesentlichen frei von Lösemittel und im Wesentlichen nicht lichterhärtbar ist.

[0025] Die Vorrichtung umfasst ein Auftragsystem, welches die chemische Behandlung aufträgt, wenn die Fasern eine höhere Temperatur als die der aufgetragenen chemischen Behandlung aufweisen. Wenn die chemische Behandlung aufgetragen wird, weisen die Fasern eine ausreichend höhere Temperatur auf, um genügend Wärmeenergie bereitzustellen, um zu bewirken, dass die chemische Behandlung ihre Viskosität herabsetzt oder wenigstens teilweise heiß härtet (z. B. wenn die chemische Behandlung ein wärmehärtbarer Kunststoff ist) oder beides. Die Temperatur der Fasern, wenn die chemische Behandlung aufgetragen wird, reicht jedoch nicht, um einen bedeutsamen Abbau der aufgetragenen chemischen Behandlung zu verursachen. Der Unterschied der Temperaturen der aufgetragenen chemischen Behandlung und der Fasern, auf welche die Behandlung aufgetragen wird, kann durch Einbeziehen eines Wärmespeichers als Teil des Auftragsystems erreicht werden. Dieser Unterschied kann auch erreicht werden, indem das Auftraggerät nahe genug (z. B. benachbart) am Faserbildungsmechanismus angeordnet wird, derart dass die Fasern eine ausreichend höhere Temperatur als die chemische Behandlung aufweisen, wenn diese aufgetragen wird. Solch ein Auftragsystem kann einen Wärmespeicher umfassen, der angeordnet wird, um dabei zu helfen, während und/oder nach dem Auftragen der chemischen Behandlung die Temperatur der Fasern aufrechtzuerhalten oder wenigstens die Geschwindigkeit des Temperaturabfalls zu verlangsamen.

[0026] Ein Zusammenlegesohle oder irgendeine andere Zusammenlege- oder Bündelvorrichtung wird verwendet, um die behandelten Fasern zu wenigstens einem Strang zusammenzulegen. Der Strang kann dann mit einem geeigneten Polymermaterial, vorzugsweise einem thermoplastischen Kunststoff, beschichtet oder ummantelt und zu dem gewünschten Verbundwerkstoffgegenstand ausgebildet wer-

den.

[0027] Das Material, das zum Beschichten oder Ummanteln des chemisch behandelten Strangs verwendet wird, kann von einer Quelle von geschmolzenem thermoplastischem Material, wie beispielsweise von einem Extruder, geliefert werden. Um den behandelten Strang zu beschichten und einen ummantelten Verbundwerkstoffstrang zu bilden, kann der behandelte Strang durch eine geeignete Beschichtungsvorrichtung durchgezogen oder anderweitig durchgeführt werden. Zum Beispiel können ummantelte Verbundwerkstoffstränge durch Ziehen oder anderweitiges Durchführen einer Anzahl der Stränge durch eine entsprechende Anzahl von Düsen gebildet werden, wobei jede Düse jeweils wenigstens eine Ausgangsöffnung aufweist, die bemessen ist, um die Beschichtung zu einem thermoplastischen Mantel der gewünschten Dicke (z. B. derjenigen, die ein Gewichtsverhältnis von Thermoplast zu Glas von etwa 30:70 bis etwa 70:30 ergibt) auszubilden.

[0028] Vorzugsweise wird eine Drahtbeschichtungsvorrichtung verwendet, um die Stränge zu ummanteln. Eine Drahtbeschichtungsvorrichtung ist eine Vorrichtung oder Gruppe von Vorrichtungen, die zum Beschichten eines oder mehrerer Stränge mit einem Kunststoffmaterial imstande ist, um einen Mantel von verhältnismäßig gleichförmiger Dicke auf jedem Strang zu bilden. Vorzugsweise umfasst die Drahtbeschichtungsvorrichtung irgendeine Form von Düse, welche den Mantel zur gewünschten gleichförmigen Dicke und/oder zum gewünschten gleichförmigen Querschnitt formt.

[0029] Der Strang wird unter Verwendung einer geeigneten Vorrichtung durch die Beschichtungsvorrichtung durchgeschickt oder durchgeführt. Zum Beispiel kann eine Ziehvorrichtung verwendet werden, um den Strang durch die Drahtbeschichtungsvorrichtung durchzuziehen. Diese Ziehvorrichtung kann von der Drahtbeschichtungsvorrichtung getrennt oder ein Teil davon sein. Ein Zerkacker kann so ausgelegt werden, dass er auch als eine Ziehvorrichtung fungiert oder der Ziehvorrichtung beim Ziehen des Strangs durch die Drahtbeschichtungsvorrichtung hilft.

[0030] Der resultierende beschichtete oder ummantelte Verbundwerkstoffstrang kann auf einzelne Längen zugeschnitten oder anderweitig getrennt werden, um eine Mehrzahl von ummantelten Verbundwerkstoffpellets zu bilden, oder gespult oder anderweitig gewickelt werden, um einen ummantelten Verbundwerkstofffaden zu bilden. Die chemische Behandlung hilft dabei, die Fasern in jedem polymerummantelten Verbundwerkstoffpellet oder -faden zusammenzuhalten.

[0031] Ein Verbundwerkstoffgegenstand kann

durch Formen eines oder mehrerer der ummantelten Verbundwerkstoffstränge z. B. in Pellet-, Faden- oder einer anderen Form hergestellt werden. Die Mäntel der ummantelten Verbundwerkstoffstränge bilden wenigstens einen Teil und können die Gesamtheit der Matrix des zu formenden Verbundwerkstoffgegenstands bilden. Beispielhafte Formprozesse, die zur Bildung des Verbundwerkstoffgegenstands verwendet werden, umfassen Spritzgieß-, Formpress- und andere geeignete Formtechniken.

[0032] [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) veranschaulichen eine bevorzugte Ausführungsform zum chemischen Behandeln einer Mehrzahl von Fasern **10**, die zum Herstellen eines Verbundwerkstoffgegenstands geeignet sind. Ein typischer Verbundwerkstoffgegenstand umfasst eine Mehrzahl von Verstärkungsfasern **12**, die in einer Matrix aus polymerem Material angeordnet sind.

[0033] Zusätzlich zu den Verstärkungsfasern **12** können die Fasern **10** auch andere Arten von Fasern umfassen, die sich zum Herstellen eines Verbundwerkstoffgegenstands eignen, wie beispielsweise Matrixfasern **13**. Die Matrixfasern **13** sind vorzugsweise aus einem polymeren Matrixmaterial hergestellt und bilden wenigstens einen Teil der Matrix. Die Verstärkungsfasern **12** können Glas sein, das aus einer Quelle von geschmolzenem Verstärkungsglasmaterial (z. B. einer herkömmlichen Verstärkungsglasfaserzieh Düse wie in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellt) endlos gezogen wird. Endlos geformte Verstärkungsglasfasern sind besonders vorteilhaft, da Wärmeenergie, die vom Bildungsprozess in den Glasfasern gespeichert ist, eingesetzt werden kann, um der aufgetragenen chemischen Behandlung wirksam Wärme zuzuführen. Zusätzlich zur oder anstelle der Verwendung von endlos geformten Glasfasern können die Verstärkungsfasern **12** vorgeformte Verstärkungsglasfasern umfassen, die aus Glas- und/oder synthetischen Verstärkungsmaterialien hergestellt sind.

[0034] Der Begriff „vorgeformt“ bezieht sich auf Fasern, die offline gebildet werden, bevor sie mit einer chemischen Behandlung gemäß der vorliegenden Erfindung versorgt oder versehen werden. Der Begriff „Glas“ bezieht sich auf ein anorganisches Schmelzprodukt, das sich beim Abkühlen zu einem starren nichtkristallinen Zustand verfestigen, und soll gewöhnliche Silicatglasarten, sowie glasartige Mineralmaterialien, die zur Herstellung von Verstärkungsfasern geeignet sind, wie beispielsweise Borosilicatglas, Glaswolle, Steinwolle, Schlackenwolle und Mineralwolle, umfassen. Dagegen sind „synthetische“ Verstärkungsmaterialien Nichtglasmaterialien, wie beispielsweise Kevlar®, Kohlenstoff oder Grafit, Siliciumcarbid (SiC), und andere Nichtglasmaterialien mit geeigneten Verstärkungseigenschaften. Wenn Fasern aus verschiedenen Materialien verwendet werden, ist vorgesehen, dass dieselbe oder eine unter-

schiedliche chemische Behandlung für jede Art von Faser verwendet werden kann.

[0035] In einer Ausführungsform wird die chemische Behandlung gemäß Verfahren und unter Verwendung einer Vorrichtung aufgetragen, welche Wärmeenergie verwenden, um wenigstens eine von zwei Änderungen in der aufgetragenen Chemikalie zu bewirken. Wärmeenergie kann verwendet werden, um die Viskosität herabzusetzen, was die Benetzungsfähigkeit einer chemischen Behandlung verbessert, die auf die Fasern aufgetragen wurde. Alternativerweise oder zusätzlich kann Wärmeenergie verwendet werden, um die Molekülmasse der aufgetragenen chemischen Behandlung zu erhöhen oder diese anderweitig zu härten. [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) veranschaulichen beispielhafte Ausführungsformen der Vorrichtung und der Verfahren zum Auftragen der chemischen Behandlungen.

[0036] Die chemische Behandlung, welche verwendet wird, um die Fasern **10** zu beschichten, weist im Vergleich zum Matrixmaterial eine verhältnismäßig geringe Molekülmasse und Viskosität auf und ist im Wesentlichen auch frei von einem reaktionsunfähigen Lösemittel. Ein „reaktionsunfähiges Lösemittel“ (z. B. Wasser oder bestimmte organische Lösemittel) ist ein Lösemittel, das in der Gegenwart von Wärmeenergie eher aus der chemischen Behandlung verdampft, als dass es mit einem Bestandteil der chemischen Behandlung oder des Matrixmaterials reagiert. Die chemische Behandlung ist im Wesentlichen „lösemittelfrei“, d. h. im Wesentlichen frei von solch einem im Wesentlichen reaktionsunfähigen Lösemittel. Demnach können Spuren eines reaktionsunfähigen Lösemittels in der chemischen Behandlung vorhanden sein, aber die Menge des vorhandenen Lösemittels ist an sich nicht genug, um die Viskosität der chemischen Behandlung wesentlich herabzusetzen (d. h. die Fähigkeit der chemischen Behandlung zur Benetzung der Fasern zu beeinflussen). Außerdem ist die aufgetragene chemische Behandlung ausreichend frei von jeglichen reaktionsunfähigen Lösemitteln, derart dass keine bedeutsame Menge von Wasserdampf, VOC-Dampf oder einem anderen Lösemitteldampf erzeugt wird, wenn die chemische Behandlung erwärmt wird, einschließlich während des Formens des Verbundwerkstoffgegenstands. Dadurch, dass die vorliegende chemische Behandlung lösemittelfrei ist, kann sie eine herabgesetzte Viskosität aufweisen und/oder heiß gehärtet werden, ohne einen wesentlichen Masseabfall zu erleiden. Demnach bleibt der Großteil der chemischen Behandlung, der auf die Fasern **10** aufgetragen wird, auf den Fasern.

[0037] Dass die chemische Behandlung lösemittelfrei ist, schließt jedoch nicht die Verwendung eines oder mehrerer Zusatzstoffe in der chemischen Behandlung aus, die löslich und mit den anderen Zutaten (z. B. dem Haftmittel) kompatibel sind. Zum Bei-

spiel kann ein kompatibles Viskositätsmodifikationsmittel, wie beispielsweise ein HELOXY®-Produkt (ein epoxidfunktionelles Modifikationsmittel), das von der Shell Chemical Company erhältlich ist, z. B. ein Diglycidylether von 1,4-Butandiol (HELOXY Modifier 67) oder ein Polyglycidylether von Castoröl (HELOXY Modifier 505), in einem Filmbildnersystem verwendet werden, um mit einer oder mehreren Zutaten zu interagieren oder reagieren, um die Viskosität der chemischen Behandlung herabzusetzen, statt in Gegenwart von Wärmeenergie in der Form eines Dampfes ausgetrieben zu werden.

[0038] Die chemische Behandlung ist außerdem bis zu einem hohen Grad nicht durch aktinische Strahlung härtpbar (d. h. sie ist nicht lichthärtbar). Das heißt, die chemische Behandlung reagiert fotochemisch nicht, um infolge der Wirkung von aktinischer Strahlung auszuhärten oder die Viskosität wesentlich zu erhöhen.

[0039] Die chemische Behandlung, welche von wärmehärtbarer Beschaffenheit ist, wird zum Schlichten und/oder Vorimprägnieren der Anzahl von Fasern **12** verwendet, die notwendig sind, um die gewünschten Verbundwerkstoffeigenschaften zu erhalten. Die chemische Behandlung kann auch zum Schlichten und/oder Vorimprägnieren anderer Arten von Fasern **10**, wie beispielsweise der Fasern **13**, die aus einem polymeren Matrixmaterial hergestellt sind, verwendet werden.

[0040] Matrixfasern können entweder in-line endlos geformt oder vorgeformt werden und werden im Wesentlichen verwendet, um einen Teil oder die Gesamtheit der Matrix des Verbundwerkstoffgegenstands zu bilden. Wenn Matrixfasern verwendet werden, kann der Schritt des Auftragens der chemischen Behandlung das Schlichten und/oder Vorimprägnieren der Matrixfasern mit derselben oder einer anderen chemischen Behandlung als jener, die auf die Verstärkungsfasern aufgetragen wird, umfassen.

[0041] In den meisten Fällen wird sowohl eine Vorimprägnierung als auch eine Schlichte gewünscht, weshalb es vorzuziehen ist, dass dieselbe chemische Behandlung sowohl zum Schlichten als auch zum Vorimprägnieren der Fasern **10** verwendet wird. Wahlweise kann jedoch eine chemische Behandlung verwendet werden, um die Verstärkungs- und/oder Matrixfasern zu schlichten, und eine andere chemische Behandlung kann verwendet werden, um die Verstärkungs- und/oder Matrixfasern vorzuimprägnieren. Wenn verschiedene Arten von Matrixfasern verwendet werden, ist es möglicherweise vorzuziehen, eine unterschiedliche chemische Behandlung auf jede Matrixfaserart aufzutragen.

[0042] Das Schlichten von Fasern bezieht das Auftragen wenigstens einer Monoschicht der chemi-

schen Behandlung auf die Oberfläche jeder Faser ein. Verstärkungsglasfasern **12** gelten im Allgemeinen als geschlichtet, wenn ein Gehalt an chemischer Behandlung von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, z. B. in der Größenordnung von etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der behandelten Fasern, auf die Fasern **12** aufgetragen ist. Das Vorimprägnieren bezieht Beschichten oder anderweitiges Auftragen einer ausreichenden Menge der chemischen Behandlung auf eine Mehrzahl von Fasern ein, um die Räume zwischen den Fasern im Wesentlichen zu füllen, wenn die Fasern **10** zu einem Bündel oder Strang **14** ausgebildet werden. Ein Bündel oder Strang **14** von Verstärkungsglasfasern **12** gilt im Allgemeinen als vorimprägniert, wenn der Strang **14** einen Gehalt an chemischer Behandlung von etwa 2 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% aufweist.

[0043] Die Fasern können geschlichtet werden, ohne gleichzeitig vorimprägniert zu werden, wenn die chemische Behandlung zum Beispiel in einer geringen Menge aufgetragen wird und/oder wenn sie eine ausreichend niedrige Viskosität aufweist. Die Viskosität einer chemischen Behandlung kann durch Einstellen ihrer Temperatur eingestellt werden. Zum Beispiel kann die Viskosität der Behandlung durch Einsetzen der Wärme, die in den Fasern vorhanden ist, in geeigneter Weise eingestellt werden, nachdem sie aufgetragen wurde.

[0044] Vorzugsweise werden wenigstens die Verstärkungsfasern **12** der Strangfasern **10** mit einer chemischen Behandlung in einer Menge von etwa 2 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, insbesondere von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% und noch besser von etwa 8 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der behandelten Fasern) beschichtet. Ein herkömmliches Glühverlust- oder LOI-Verfahren (LOI für engl. loss on ignition) kann verwendet werden, um zu bestimmen, wie viel von der aufgetragenen chemischen Behandlung auf den Fasern **12**, welche vorzugsweise Glas sind, ist.

[0045] Ein bevorzugter LOI-Bereich oder -Wert ist jener, der die gewünschten Verbundwerkstoffstrangeigenschaften zu den niedrigsten Kosten ergibt. Es stellte sich heraus, dass Probenstränge **14** bei einem LOI-Wert von 8% gut vorimprägniert, aber für den Tastsinn nicht feucht sind. LOI-Werte, die zu niedrig sind, können das Ausfransen des Strangs **14** (d. h. das Brechen einer Anzahl von einzelnen Glasfasern im Strang) bei der anschließenden In-line- oder Off-line-Verarbeitung und -Bearbeitung verursachen. Aber je mehr chemische Behandlung beigegeben wird, umso mehr kostet das Endprodukt. Höhere LOI-Werte können auch Komponenten mit niedriger Viskosität aus dem Strang **14** ablassen. Auf jeden Fall ist ein LOI-Wert von etwa 25 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% zum Herstellen eines Verbundwerkstoffgegenstands vorzuziehen, wobei das ganze Matrixpoly-

mer durch den Verbundwerkstoffstrang **14** bereitgestellt wird.

[0046] Demnach können die Fasern **10** gemäß der vorliegenden Erfindung chemisch behandelt werden, um ein Prepreg (einen vorimprägnierten Verbundwerkstoffstrang) **14** oder einen Verbundwerkstoffstrang **14**, der nur geschlichtete Fasern **10** enthält, zu bilden. Einer oder mehrere der Verbundwerkstoffstränge **14** kann anschließend in-line oder off-line zu einer Vielfalt von Verbundwerkstoffgegenständen verarbeitet werden. Zum Beispiel kann der Schritt des Bildens des Verbundwerkstoffstrangs in-line mit einem Zusammenlegeschritt bewerkstelligt werden. Beispielhafte Verbundwerkstoffgegenstände, zu welchen ein Strang **14** ausgebildet werden kann, umfassen eine Matte, einen Stoff, ein Gewebe, ein Einsetzstück, ein Wickelrohr, einen Pultrusionsgegenstand (Pultrusion) oder Faserspritzgegenstände (Schießroving). Die Stränge **14** können auch auf Längen oder Pellets zerhackt werden, die sich zur Verwendung bei Spritzgieß- oder anderen Formprozessen eignen, um Verbundwerkstoffgegenstände zu bilden.

[0047] Eine chemische Behandlung, welche gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfasst einen Filmbildner und ein Haftmittel. Der Filmbildner bildet eine Schicht aus Polymermaterial um jede Faser, die mit der chemischen Behandlung beschichtet wird. Das Haftmittel hilft dabei, den Filmbildner wenigstens an die Verstärkungsfaser zu binden oder anderweitig damit zu verbinden. Das Haftmittel kann, falls angebracht, auch gewählt werden, um dabei zu helfen, dass der Filmbildner mit dem polymeren Matrixmaterial reagiert oder interagiert.

[0048] Die aufgetragene chemische Behandlung verhält sich wie ein wärmehärtbarer Kunststoff. Außerdem kann die Behandlung sowohl wärmehärtbare als auch thermoplastische Komponenten aufweisen, z. B. kann die Behandlung ein im Wesentlichen thermoplastisches Polymer mit reaktionsfähigen Endgruppen, die an einer Wärmehärtungs-/Aushärtungsreaktion teilnehmen können, enthalten. Der Filmbildner, der in jeder Art von chemischer Behandlung verwendet wird, kann dasselbe Polymermaterial sein wie jenes, das für die Verbundwerkstoffmatrix verwendet wird.

[0049] Eine wärmehärtbare chemische Behandlung ist teilweise oder zur Gänze heiß härtbar und im Wesentlichen nicht lichterhärtbar, und sie kann mit einem polymeren Matrixmaterial verwendet werden, dass entweder ein wärmehärtbarer Kunststoff oder ein thermoplastischer Kunststoff ist. Wenn sich die chemische Behandlung wie ein wärmehärtbarer Kunststoff verhält, kann zugeführte Wärmeenergie die aufgetragene chemische Behandlung wenigstens teilweise aushärten und eine Zunahme der Viskosität

wenigstens des Teils der chemischen Behandlung, der ausgehärtet wird, bewirken. Eine bevorzugte chemische Behandlung ist bei Temperaturen von etwa 350°C (662°F) und darunter heiß härtbar.

[0050] In wärmehärtbaren chemischen Behandlungen umfasst der Filmbildner vorzugsweise entweder ein oder mehr monofunktionelle Monomere von verhältnismäßig geringer Molekülmasse, ein oder mehr multifunktionelle Monomere von verhältnismäßig geringer oder hoher Molekülmasse oder eine Kombination davon. Ein monofunktionelles Monomer weist eine Reaktionsstelle je Molekül auf, während ein multifunktionelles Monomer zwei oder mehr Reaktionsstellen je Molekül aufweist. Das Monomer ist heiß härtbar, ohne eine bedeutsame Menge von Wasserdampf, flüchtigem organischem Kohlenstoffdampf oder einem anderen Lösemitteldampf zu erzeugen. Der Filmbildner, der in einer wärmehärtbaren chemischen Behandlung verwendet wird, weist wenigstens ein funktionelles Monomer von geringer Molekülmasse aus der Gruppe auf, welche Polyesteralkyd, Viny-lester, Amidsäure, reaktionsfähige Diels-Alder-Spezies (wie beispielsweise Diene oder Dienophile) und Moleküle, welche sich einer Cope-Umlagerung unterwerfen können. Die Molekülmasse der funktionellen Monomere ist im Vergleich zum Matrixmaterial geeigneterweise gering, um eine chemische Behandlung mit einer niedriger Viskosität zu erhalten.

[0051] Die chemische Behandlung verhält sich wie ein wärmehärtbarer Kunststoff, und es wird vorzugsweise ein Erwärmungsschritt verwendet, um die aufgetragene chemische Behandlung wenigstens auszuhärten und eine Zunahme der Viskosität wenigstens des Teils der aufgetragenen chemischen Behandlung, der gehärtet wird, (d. h. des Teils, welcher der Wärme am direktesten ausgesetzt ist) zu bewirken. Diese Zunahme der Viskosität kann durch eine Zunahme der Molekülmasse bewirkt werden, während die wärmehärtbare chemische Behandlung aushärtet. Der wärmehärtbare Filmbildner ist heiß härtbar, ohne bei Erwärmung eine wesentliche Menge von Lösemitteldampf zu erzeugen. Vorzugsweise sind die funktionellen Monomere, welche für die Filmbildner verwendet werden, bei Temperaturen von etwa 350°C (662°F) und darunter heiß härtbar sind, da die Gefahr eines fortdauernden Abbaus für viele chemische Behandlungen bei Temperaturen von über etwa 350°C (662°F) auf ein unerwünschten Ausmaß zunimmt.

[0052] Die Viskosität jeder Art von chemischer Behandlung ist niedrig genug, um die Fasern **10**, wenn schon nicht ganz, so wenigstens teilweise zu benetzen, wenn die chemische Behandlung anfänglich aufgetragen wird. Um die chemische Behandlung unter Verwendung herkömmlicher Geräte (z. B. eines Standardauftraggeräts **26** mit einer oder zwei Walzen) auftragen zu können, ohne zu bewirken, dass

die Fasern **10**, insbesondere Glasfasern, in erheblich hoher Zahl brechen, weist die chemische Behandlung vorzugsweise eine Viskosität von etwa 1.000 cps oder weniger auf, bevor sie aufgetragen wird. Je niedriger die Viskosität der chemischen Behandlung ist, die aufgetragen wird, umso schneller können die Fasern **10** verarbeitet werden, ohne einen bedeutsamen Faserbruch zu verursachen. Demnach weist die chemische Behandlung vor dem Auftrag besser eine Viskosität von etwa 300 cps oder weniger auf. In einer bevorzugten Ausführungsform zur vorteilhaften Verarbeitung der Fasern **10** weist die chemische Behandlung, so wie sie aufgetragen wird, eine Viskosität in der Größenordnung von etwa 50 cps und vorzugsweise von etwa 10 cps auf, wie durch einen herkömmlichen Viskositätsmesser (z. B. einen Viskositätsmesser Brookfield oder ICI) gemessen.

[0053] Es folgen spezifische Beispiele für Filmbildner, die in zwei Hauptkategorien unterteilt werden: flüssige und schmelzbare. In der „Flüssig“-Kategorie gibt es drei Beispiele von maleatbasierten Filmbildner, die synthetisiert wurden. Außerdem gibt es zwölf epoxidbasierte Filmbildner, die aus herkömmlichen im Handel erhältlichen Zutaten hergestellt werden. Es gibt einen anderen flüssigen Filmbildner (Allylpropoxylurethan), der entweder in einer wärmehärtbaren oder einer thermoplastischen chemischen Behandlung verwendet werden kann. In der „Schmelzbar“-Kategorie gibt es zwei Filmbildnersysteme, welche jeweils aus einem im Handel erhältlichen Polycaprolacton und einem der flüssigen Filmbildner hergestellt werden. Das beispielhafte Polycaprolactonsystem ist bei Raumtemperatur ein Feststoffpolymer. Diese beispielhaften Filmbildner sind alle gemäß der vorliegenden Erfindung verarbeitbar.

Beispiel 1 bis 6: Flüssige Filmbildner

Beispiel 1 – Propylenglycolfumarat: (nicht gemäß Anspruch 14)

[0054] Ein herkömmlicher 38-Liter- oder 10-Gallonen-Edelstahlreaktor wurde mit 17,02 kg Propylenglycol (von der Ashland Chemical Company in Columbus, Ohio, erhältlich) und 12,98 kg Fumarsäure (von der Huntsman Specialty Chemical in Salt Lake City, Utah erhältlich) geladen. Zur Stabilität wurden zusätzlich 3,62 kg (120 ppm) Toluhydrochinon (THQ) (von der Aldrich Chemical Company in Milwaukee, Wisconsin, erhältlich) in den Reaktor gegeben. Das Molverhältnis der Ladung betrug 2:1 Propylenglycol (PG) zu Fumarsäure (FA). Die Mischung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre fünf Stunden lang bei 193°C (380°F) erwärmt. Der Endpunkt der Reaktion wurde durch die Viskosität des PG-FA-Produkts bestimmt, welche bei 49°C (120°F) 360 bis 450 cps betrug, wie durch einen Kegel-Platte-Viskositätsmesser, wie beispielsweise dem, der von ICI in Wilmington, Delaware, hergestellt wird, bestimmt. Der Säure-

wert, der beim Reaktionsendpunkt zu beobachten ist, beträgt normalerweise 10 bis 36 Meq KOH/g von Alkyd (Milliäquivalent Kaliumhydroxid je Gramm Alkyd). Dieses Material kann direkt als ein Filmbildner verwendet werden.

Beispiel 2 – Propoxyliertes Bisphenol-A-Maleat:

[0055] Ein 189-l- oder 50-gal-Edelstahlreaktor wurde mit 159,68 kg propoxyliertem Bisphenol-A (von der Milliken Chemical in Inman, South Carolina, erhältlich) und 20,33 kg Maleinsäureanhydrid (von der Huntsman Specialty Chemical erhältlich) geladen. Zur Stabilität wurden zusätzlich 18 g (100 ppm) Hydrochinon (HQ) (von der Aldrich Chemical Company erhältlich) in den Reaktor gegeben. Die Mischung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre 2,5 Stunden lang bei 79°C (175°F) und dann 3,5 Stunden lang bei 135°C (275°F) erwärmt. Der Endpunkt dieser Reaktion wurde durch den Säurewert bestimmt, wobei die Reaktion als abgeschlossen angesehen wurde, wenn der Säurewert ein Niveau von 63,6 Meq KOH/g von Alkyd erreichte und durch Infrarotspektroskopie kein Maleinsäureanhydrid mehr beobachtet wurde. Die Viskosität dieses Produkts reichte bei einer Temperatur von 93°C (200°F) von 100 bis 130 cps, wie durch einen Kegel-Platte-Viskositätsmesser von ICI gemessen. Dieses Material kann direkt als ein Filmbildner verwendet werden.

Beispiel 3 – Propoxyliertes Allylalkoholmaleat:

[0056] Ein 57-l- oder 15-gal-Edelstahlreaktor wurde mit 15,49 kg propoxyliertem Allylalkohol (von der Arco Chemical Company in New Town Square, Pennsylvania, erhältlich) und 9,88 kg Maleinsäureanhydrid (von der Huntsman Specialty Chemical erhältlich) geladen. Zur Stabilität wurden zusätzlich 2,53 g (100 ppm) HQ in den Reaktor gegeben. Die Mischung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre vier Stunden lang bei 121 bis 149°C (250 bis 300°F) erwärmt. Der Reaktionsendpunkt war erreicht, wenn der Säurewert ein Niveau von 263,4 Meq KOH/g von Alkyd erreichte und durch Infrarotspektroskopie kein Maleinsäureanhydrid mehr zu beobachten war. Die Viskosität dieses Produkts reichte bei einer Temperatur von 93°C (200°F) von 100 bis 130 cps, wie durch einen Kegel-Platte-Viskositätsmesser von ICI gemessen. Dieses Material kann direkt als ein Filmbildner verwendet werden.

Beispiel 4A–K – Epoxidsysteme mit niedriger Viskosität (nicht gemäß Anspruch 14)

[0057] Ein typischer epoxidbasierter Filmbildner enthält ein oder mehr Epoxide, welche von der Shell Chemical Company erhältlich sind, z. B. EPON Resin 8121, EPON Resin SU-2.5, EPON Resin 160, HELOXY Modifier 62 (Cresylglycidylether), HELOXY Modifier 67 (Diglycidylether von 1,4-Butandiol) und HELO-

XY Modifier 505 (Polyglycidylether von Castoröl). Alle der unten aufgelisteten epoxidbasierten Filmbildnersysteme weisen bei Raumtemperatur eine Viskosität von unter 50 cps auf. Die spezifizierten Prozentsätze sind in Gewichtsprozent (alle Prozentsätze und Verhältnisse, die in der gesamten Spezifikation angegeben sind, sind gewichtsbezogen, sofern nicht anders angegeben).

- (A) 100% HELOXY Modifier 67
- (B) 98% HELOXY Modifier 67, 2% HELOXY Modifier 62
- (C) 90% HELOXY Modifier 67, 10% HELOXY Modifier 62
- (D) 98% HELOXY Modifier 67, 2% EPON Resin 160
- (E) 90% HELOXY Modifier 67, 10% EPON Resin 160
- (F) 98% HELOXY Modifier 67, 2% EPON Resin SU-2.5
- (G) 90% HELOXY Modifier 67, 10% EPON Resin SU-2.5
- (H) 97% HELOXY Modifier 67, 3% HELOXY Modifier 505
- (I) 100% HELOXY Modifier 62
- (J) 70% HELOXY Modifier 62, 30% EPON Resin 8121
- (K) 65% HELOXY Modifier 62, 30% EPON Resin 8121, 5% EPON Resin SU-2.5

Beispiel 5 – Epoxid mit hoher Viskosität: (nicht gemäß Anspruch 14)

[0058] Neben den zuvor erwähnten Epoxidsystemen ist ein beispielhaftes Hochtemperaturepoxidfilmbildnersystem mit höherer Viskosität eine Eins-zu-Eins-Mischung des Epoxidharzes DER 337 (von der Dow Chemical erhältlich) und Araldite GT7031 (von der Ciba-Geigy Corp. in der Schweiz erhältlich). Dieser Filmbildner weist bei 93°C (200°F) eine Viskosität von 350 bis 450 cps auf, wie unter Verwendung eines Viskositätsmessers von Brookfield bestimmt.

Beispiel 6 – Allylpropoxylurethan: (nicht gemäß Anspruch 14)

[0059] Ein dreihalsiger 12-Liter-Glasreaktor mit rundem Boden, der mit einem Heizmantel, einem Friedrichs-Kühler, einem 1-Liter-Beigabetrichter, einem elektrischen Überkopfrührer und einer Thermoelementtemperatursonde ausgestattet war, wurde mit 3,63 kg (21,6 mol) Desmodur H (Hexamethylendiisocyanat, erhältlich von der Bayer Chemical in Pittsburgh, Pennsylvania) geladen. Dem wurden 0,5 g (50 ppm) Dibutylzinnlaurat (von der Aldrich Chemical Company) erhältlich beigegeben. Als Nächstes wurden über den Beigabetrichter 6,37 kg (43,6 mol) ARCAL Allylpropoxylat 1375 (propoxylierter Allylalkohol, erhältlich von der Arco Chemical Company) beigegeben. Das Allylpropoxylat wurde tröpfchenweise bei-

gegeben, und die Temperatur wurde auf 80°C gehalten, indem die Beigaberate und die Temperatur des Heizmantels variiert wurden. Nachdem die Beigabe abgeschlossen war, wurde die Temperatur der Reaktorinhalte drei (3) Stunden lang und für eine Zeit, bis die Wellenzahlspitze 2.200 im Infrarotspektrum der Reaktionsmischung verschwand, die den Isocyanatgruppen des Desmodur H entsprach, auf 80°C gehalten. Dieser Filmbildner kann ohne jegliche Reinigung oder weitere Bearbeitung direkt verwendet werden.

Beispiel 7 und 8: Schmelzbare Filmbildner

Beispiel 7 – Propoxyliertes Bisphenol-A-Maleat/TONE 0260

[0060] Das propoxylierte Bisphenol-A-Maleat von Beispiel 2 wurde mit TONE 0260 (einem Polycaprolactonpolymer, das von Union Carbide erhältlich ist) in einem Gewichtsverhältnis von eins zu eins gemischt. Diese Mischung ist bei Raumtemperatur ein Feststoff, weist aber bei einer Temperatur von 93 bis 110°C (200 bis 230°F) eine Viskosität von 50 bis 250 cps auf.

Beispiel 8 – Propoxyliertes Allylalkoholmaleat/TONE 0260

[0061] Das propoxylierte Allylalkoholmaleat von Beispiel 3 wurde mit TONE 0260 in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 gemischt. Diese Mischung ist bei Raumtemperatur ein Feststoff, weist aber bei einer Temperatur von 93 bis 110°C (200 bis 230°F) eine Viskosität von 50 bis 250 cps auf.

Optionale Zutaten

[0062] Zusätzlich zu oder anstelle von anderen Viskositätsmodifikationsmitteln, wie beispielsweise jenen, die zuvor erwähnt wurden, kann auch n-Butylcarbamoylcarbonsäure als ein Modifikationsmittel verwendet werden, wenn es entweder mit thermoplastischen oder wärmehärtbaren Materialien in geeigneter Weise reaktionsfähig ist, um die Viskosität des Filmbildners oder der ganzen chemischen Behandlung herabzusetzen. Ein bevorzugtes reaktionsfähiges Carbamoylcarbonsäuremodifikationsmittel wurde hergestellt wie folgt:

Ein dreihalsiger 2-Liter-Glasreaktor mit rundem Boden, der mit einem Heizmantel, einem Friedrichs-Kühler, einem 1-Liter-Beigabetrichter, einem elektrischen Überkopfrührer und einer Thermoelementtemperatursonde ausgestattet war, wurde mit 150 g (1,53 mol) Maleinsäureanhydrid (von der Huntsman Specialty Chemical erhältlich) und 0,02 g Hydrochinon (von der Aldrich Chemical Co. erhältlich) geladen. Diese Feststoffe wurden durch die Beigabe von 350 ml Aceton (hoher Reinheitsgrad, erhältlich von der Aldrich Chemical) aufgelöst. Die Lösung aus Maleinsäureanhydrid und Hydrochinon

wurde im Reaktor gerührt. Eine Lösung von 111 g (1,51 mol) n-Butylamin (von der Aldrich Chemical erhältlich) in 150 ml Aceton wurde zusätzlich in den Reaktor gegeben. Die n-Butylaminlösung wurde tröpfchenweise beigegeben, und die Temperatur wurde auf 55°C gehalten, indem die Beigaberate und die Temperatur des Heizmantels variiert wurden. Sobald die Beigabe abgeschlossen war, wurde die Temperatur des Reaktors und der Inhalte drei Stunden lang auf 60°C gehalten. Das Aceton wurde dann bei vermindertem Druck und 60°C durch Rotationsverdampfung entfernt. Das feste n-Butylamincarbamoylcarbonsäureprodukt wurde bei 90°C als eine Flüssigkeit aus dem Reaktor entfernt, die ohne weitere Reinigung oder Bearbeitung direkt verwendet werden kann. Ein kleiner Teil der erzeugten n-Butylcarbamoylcarbonsäure wurde aus Aceton wieder auskristallisiert. Der Schmelzpunkt des wieder auskristallisierten Materials betrug 74,9°C durch Kalorimetrie mit Differenzialabtastung (DSC für engl. differential scanning calorimetry).

Haftmittel

[0063] Für eine wärmehärtbare oder eine thermoplastische chemische Behandlung umfasst das Haftmittel ein funktionalisiertes organisches Substrat (d. h. wenigstens eine organische funktionelle Gruppe, die an ein organisches Substrat gebunden ist). Beispielhafte Arten von funktionalisierten organischen Substraten umfassen Alkohole, Amine, Ester, Ether, Kohlenwasserstoffe, Siloxane, Silazane, Silane, Lactame, Lactone, Anhydride, Carbene, Nitrene, Orthoester, Imide, Enamine, Amine, Amide, Imide und Olefine. Das funktionalisierte organische Substrat ist imstande, mit der Oberfläche der Fasern bei erhöhten Temperaturen (vorzugsweise von etwa 100°C (212°F) bis etwa 350°C (662°F)) zu interagieren und/oder zu reagieren, um eine ausreichende Haftung oder Bindung zwischen den Verstärkungsfasern und dem Matrixmaterial zu erzeugen, um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen. Interaktion führt zu einer Bindung, die aus einer Anziehungskraft resultiert, wie beispielsweise Wasserstoffbindung oder Van-der-Waals-Bindung. Reagieren führt zu einer chemischen Bindung, die normalerweise eine kovalente Bindung ist. Das funktionalisierte organische Substrat kann auch mit dem Matrixmaterial interaktiv oder reaktionsfähig sein. Beispielhafte Haftmittel umfassen Silane, wie beispielsweise Gamma-Aminopropyltriethoxysilan (A-1100), Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (A-174) und Gamma-Glycidopropyltrimethoxysilan (A-187), welche jeweils von der Witco Chemical Company in Chicago, Illinois, erhältlich sind. Nichtsilan-Haftmittel können ebenfalls verwendet werden. Durch Auswählen eines oder mehrerer funktionalisierter organischer Substrate für das Haftmittelsystem können die gewünschten mechanischen Eigenschaften zwischen den Verstärkungsfasern und dem Matrixmaterial in dem Ver-

bundwerkstoffgegenstand erreicht werden.

[0064] Obwohl nicht beabsichtigt ist, sich auf irgendeine Theorie bezüglich der chemischen Behandlungen zu beschränken, wird im Folgenden eine mögliche Erklärung dessen gegeben, wie die Behandlungen funktionieren können. Silanhaftmittel sind normalerweise in wasserbasierten chemischen Behandlungen vorzufinden. Gemäß einer aktuellen Auffassung geht bei einem herkömmlichen Silanhaftmittel der Alkoxysilananteil des Moleküls eine Hydrolyse ein, um ein Hydroxysilan oder Silanol zu werden, um das Haftmittel wasserlöslich zu machen. Ein Ende des Moleküls reagiert oder interagiert mit der Glasoberfläche, und das andere Ende des Moleküls reagiert oder interagiert mit dem Matrixmaterial. Genauer gesagt sind Haftmittel, welche normalerweise in der Glasindustrie verwendet wurden, Organosilane, welche einen organischen Anteil, der mit dem Matrixpolymer reagieren oder interagieren soll, und einen Silananteil oder, genauer gesagt, einen Silanolanteil, der mit der Glasoberfläche reagieren oder interagieren soll, aufweisen. Außerdem wird in einigen Fällen im Allgemeinen akzeptiert, dass der organische Anteil eines Organosilans mit der Glasoberfläche reagieren (z. B. kovalente oder ionische Bindung) oder interagieren (z. B. Wasserstoff- oder Van-der-Waals-Bindung) kann. Im Allgemeinen sollen eine Wasserstoffbindung und andere Verbindungen thermodynamische (unter milden Reaktionsbedingungen reversible) Prozesse sein. In einigen Fällen, wie beispielsweise, wenn sich Silanole an eine Glasfläche binden, wird eine chemische Bindung als ein thermodynamischer Prozess angesehen. Demnach erfolgt bei der vorherigen Haftmitteltechnologie die Bindung von wasserbasierten chemischen Behandlungen an Glas als ein thermodynamischer Prozess. Die ist der Fall, da herkömmliche Prozesse für gewöhnlich unter verhältnismäßig milden Bedingungen durchgeführt werden und für gewöhnlich bis zu einem erheblichen Grad reversibel sind. In einem herkömmlichen Prozess werden, nachdem die Glasfasern mit einer wasserbasierten chemischen Behandlung beschichtet wurden, die beschichteten Fasern gewickelt und in einem Ofen getrocknet. Während sie im Ofen sind, besteht eine Möglichkeit, dass einige der organischen funktionellen Gruppen des Haftmittels mit einigen der organischen funktionellen Gruppen im Filmbildner irreversibel reagieren. Dies geschieht jedoch nicht in größerem Ausmaß, da die Ofentemperaturen, die normalerweise verwendet werden, etwa 66 bis 88°C (150 bis 190°F), nicht hoch genug sind.

[0065] Im Gegensatz dazu wird bei den lösemittel-freien chemischen Behandlungen gemäß der vorliegenden Erfindung der Bindungs- oder Haftungsprozess kinetischer in der Beschaffenheit. Das heißt, die Bindung kann unter verhältnismäßig strengen Bedingungen (z. B. bei höheren Temperaturen) erfolgen,

und sie kann eine im Wesentlichen irreversible Reaktion einbeziehen. Darüber hinaus kann nun zusätzlich zu einem Haftmittel, das sich an die Faser Oberfläche bindet, eine Zwischenphasenregion zwischen den Verstärkungsfasern und dem Matrixmaterial des Verbundwerkstoffgegenstands gebildet werden. Die Zwischenphasenregion wird wenigstens zum Teil durch die aufgetragene chemische Behandlung gebildet. Die Zwischenphasenregion kann auch ganz oder teilweise eine Region um die Faser herum umfassen, wo die chemische Behandlung und das Matrixmaterial miteinander interagiert und/oder reagiert haben. Die chemische Behandlung kann auch zur Gänze im umgebenden Matrixmaterial dispergiert oder aufgelöst werden.

[0066] Obwohl herkömmliche Silanhaftmittel in den vorliegenden chemischen Behandlungen verwendet werden können, wird angenommen, dass sich der Mechanismus ihrer Interaktion oder Reaktion mit der Glasoberfläche von dem unterscheidet, der in früheren Prozessen auftritt. Da während der vorliegenden Verarbeitung im Wesentlichen kein Wasser vorhanden ist, reagieren die Alkoxysilane direkt mit der Glasoberfläche, um eine Siloxanverkettung zu ergeben und Alkohol freizugeben. Tatsächlich gibt es experimentelle Anzeichen (Protonen-NMR-Daten), die nahe legen, dass die Alkoxysilane in den vorliegenden chemischen Behandlungen unter den Bedingungen, welchen sie bei einer Verarbeitung gemäß der Erfindung ausgesetzt sind, nicht hydrolisieren. Es wird angenommen, dass die Alkoxysilangruppe des Haftmittels, das in den vorliegenden chemischen Behandlungen verwendet wird, mit der Glasoberfläche auf eine kinetische Art und Weise reagiert oder interagiert, um eine Siloxanverkettung zu bilden und Alkohol freizugeben. Demnach ist der vorliegende Prozess eher kinetisch als thermodynamisch, wie durch die Beobachtung bewiesen wird, dass sowohl für wärmehärtbare als auch für thermoplastische Verbundwerkstoffe gute Verbundwerkstoffeigenschaften erreicht wurden, wenn Alkoxysilanhaftmittel in der chemischen Behandlung gemäß der Erfindung gegenwärtig waren, wohingegen sowohl für wärmehärtbare als auch für thermoplastische Verbundwerkstoffe weniger wünschenswerte Verbundwerkstoffeigenschaften erreicht wurden, wenn keine Alkoxysilanhaftmittel in den chemischen Behandlungen gegenwärtig waren.

[0067] Wenn ein Alkoxysilanhaftmittel in einer vorliegenden chemischen Behandlung mit einer neu gebildeten Glas- oder anderen Verstärkungsfaseroberfläche über irgendeinen kinetischen Prozess reagiert oder interagiert, dann reagieren oder interagieren auch andere Arten von Molekülen, welche genügend reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthalten, wie beispielsweise jene, die zuvor erwähnt wurden, mit einer Glas- oder einer anderen Verstärkungsfaseroberfläche über einen kinetischen Prozess. Außerdem

können dieselben funktionellen Gruppen, die mit der Glas- oder anderen Faserfläche über einen kinetischen Prozess reagieren oder interagieren, auch mit dem Rest des organischen Materials in der chemischen Behandlung und/oder dem Matrixmaterial über einen kinetischen Prozess reagieren oder interagieren. Dies kann dann dazu dienen, eine Zwischenphasenregion an der Glas- oder anderen Faseroberfläche oder sehr nahe daran aufzubauen, und es kann auch dazu dienen, die mittlere relative Molekülmasse der chemischen Behandlung zu erhöhen, um dadurch dem resultierenden Glasstrangprodukt wünschenswerte physikalische Eigenschaften zu verleihen. Demnach umfassen die Vorteile der vorliegenden Erfindung die Flexibilität, eine größere Vielfalt von Haftmitteln zu verwenden und eine Zwischenphasenregion zwischen der Faser und der Matrix aufzubauen.

[0068] Damit der Verbundwerkstoffgegenstand wünschenswerte mechanische Eigenschaften zwischen den Verstärkungsfasern und dem Matrixmaterial aufweist, ist die chemische Behandlung vorzugsweise mit dem Matrixmaterial des Verbundwerkstoffgegenstands kompatibel. Im Allgemeinen gilt eine chemische Behandlung als kompatibel mit dem Matrixmaterial, wenn sie imstande ist, mit dem Matrixmaterial zu interagieren und/oder zu reagieren. Der Filmbildner jeder Art von aufgetragener chemischer Behandlung kann dasselbe Polymermaterial umfassen wie das Matrixmaterial, und er kann in einer Menge bereitgestellt werden, die ausreicht, um einen Teil oder die Gesamtheit der Matrix des Verbundwerkstoffgegenstands zu bilden.

[0069] Die chemischen Behandlungen können im Matrixmaterial ganz oder teilweise mischbar sein, und/oder sie können eine getrennte Phase vom Matrixmaterial bilden. Wenn eine getrennte Phase, kann die chemische Behandlung, die um jede Faser angeordnet ist, eine Mehrzahl von getrennten Phasenregionen, die im Matrixmaterial dispergiert sind, und/oder eine einzige getrennte Phasenregion, welche ihre entsprechende Faser umgibt, bilden.

[0070] Wenn es wünschenswert ist, dass der Verbundwerkstoffgegenstand mit einer Art von chemischer Behandlung und einer verschiedenen Art von Matrixmaterial hergestellt wird, wird vorzugsweise eine wärmehärtbare chemische Behandlung mit einer thermoplastischen Matrix verwendet. Eine wärmehärtbare chemische Behandlung von geringer Molekülmasse kann während der Thermoplastverarbeitung aushärten und/oder mit den Kettenenden des thermoplastischen Matrixmaterials reagieren. Folglich plastifizieren solche Arten von Molekülen das thermoplastische Matrixmaterial nicht leicht. Beim Auswählen einer geeigneten chemischen Behandlung sollte beachtet werden, dass einige thermoplastischen Materialien von geringer Molekülmasse ther-

moplastische Matrixharze plastifizieren können, wenn die chemische Struktur des thermoplastischen Matrixharzes und des thermoplastischen Materials von geringer Molekülmasse sehr verschieden sind. Ein Beispiel für solche unterschiedlichen thermoplastischen Materialien ist Dibutylterephthalat als Teil der chemischen Behandlung und Polypropylen als das Matrixmaterial.

[0071] Wahlweise kann die chemische Behandlung ferner einen Kompatibilitätsverbesserer zum Verbessern der Interaktion und/der Reaktion zwischen der chemischen Behandlung und dem Matrixmaterial umfassen, wodurch sonst nicht kompatible oder weniger kompatible Polymerkomponenten oder -zutaten der Behandlung im Matrixmaterial kompatibler (z. B. mischbarer) werden. Wenn eine wärmehärtbare chemische Behandlung mit einem thermoplastischen Matrixmaterial verwendet wird, umfassen beispielhafte Kompatibilitätsverbesserer die PBT-Monomeräquivalente Di-n-Butylterephthalat und Dibenzoatester von 1,4-Butandiol; die PET-Monomeräquivalente Diethylterephthalat und Dibenzoatester von Ethylenglycol; und die Nylonmonomeräquivalente Caprolacton, das Addukt von Adipolychlorid und n-Aminohehexan und das Addukt von 1,6-Hexandiamin und Hexanoylchlorid.

[0072] Wenn eine von beiden Arten von chemischer Behandlung mit einem wärmehärtbaren Matrixmaterial verwendet wird, ist es vorzuziehen, einen reaktionsfähigeren Kompatibilitätsverbesserer zu verwenden. Zum Beispiel sind für einen wärmehärtbaren Polyester- oder Vinylesterkunststoff glycidylmethacrylatendgekappte zweiwertige Säuren und Ester des Trimellithanhydridsystems ein geeigneter Kompatibilitätsverbesserer. Spezifische Beispiele für geeignete Kompatibilitätsverbesserer für wärmehärtbare Polyester- und Vinylesterkunststoffe umfassen Diallylphthalat (DAP, das im Handel erhältlich ist), glycidylmethacrylatgekappte Isophthalsäure, Trimellithanhydrid dodecylat, das Bis-Allylalkoholaddukt von Terephthalsäure und $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2\text{H}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 7 und m 16 ist (z. B. CBA-60, das von der Witco Chemical in Chicago, Illinois, erhältlich ist). Für epoxidbasierte wärmehärtbare Kunststoffe können Ester, die auf Glycidol basieren, geeignete Kompatibilitätsverbesserer sein, wie beispielsweise Glycidylmethacrylat selbst, Diglycidylester von Adipinsäure und Triglycidylisocyanurat (TGIC).

[0073] Die chemische Behandlung kann auch einen oder mehr Verarbeitungshilfsstoffe umfassen, um die Verwendung der chemischen Behandlung an irgendeinem Punkt während des Herstellungsprozesses zu erleichtern und/oder die Eigenschaften des resultierenden Verbundwerkstoffgegenstands zu optimieren. Für eine wärmehärtbare chemische Behandlung kann der Verarbeitungshilfsstoff z. B. ein Visko-

sitätssenkungsmittel zum Senken der Viskosität der wärmehärtbaren chemischen Behandlung, bevor sie auf die Fasern aufgetragen wird, umfassen. Das Viskositätssenkungsmittel ist im Wesentlichen lösemittelfrei und fördert vorzugsweise das Aushärten eines wärmehärtbaren Filmbildners. Die Verarbeitungshilfsstoffe, die in der wärmehärtbaren chemischen Behandlung verwendet werden, können z. B. Styrol und Peroxid umfassen. Styrole werden vorzugsweise verwendet, um den Filmbildner zu verdünnen und an der Reaktion von wärmehärtbaren Kunststoffen teilzunehmen. Peroxide fungieren vorzugsweise als ein Katalysator oder Härtungsmittel.

[0074] Wahlweise können auch nichtwässrige Versionen von anderen Arten von Zusatzstoffen, die normalerweise verwendet werden, um Glasfasern zu schlichten, als Verarbeitungshilfsstoffe in den vorliegenden chemischen Behandlungen eingesetzt werden. Zum Beispiel können Verarbeitungshilfsstoffe oder Zusatzstoffe eingesetzt werden, um zu helfen, die Gleitfähigkeit des Glastowgarns oder -strangs zu steuern, das relative Maß von erzeugter Statik zu steuern, oder die Bearbeitbarkeit des Glasstrang- oder Glastowgarnprodukts zu steuern. Die Gleitfähigkeit kann durch Beigeben von Verarbeitungshilfsstoffen oder Gleitmitteln, zum Beispiel einer Polyethylenglycolesteremulsion in Mineralöl (z. B. Emerlube 7440, das von der Henkel Textile Technologies in Charlotte, North Carolina erhältlich ist); von Polyethylenglycolen, z. B. PEG-400-MO (Polyethylenglycolmonooleat) und PEG-400-Monoisostearat (von der Henkel Corporation erhältlich), und Butoxyethylstearat (BES), modifiziert werden. Diese Gleitmittel dienen dazu, die Lauffähigkeit des Glases zu verbessern, indem sie als Schmiermittel fungieren, und, wenn sie vernünftig verwendet werden, sollten sie nur eine geringe – wenn überhaupt eine – negative Wirkung auf die Eigenschaften des fertigen Verbundwerkstoffgegenstands haben. Die Statikerzeugung kann durch Beigeben von Verarbeitungshilfsstoffen, wie beispielsweise Polyethylenimin, zum Beispiel Emery 6760-O und Emery 6760-U (von der Henkel Corporation erhältlich), gesteuert werden. Die Bearbeitbarkeit kann mit Verarbeitungshilfsstoffen, wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon (z. B. PVP K90, das von der GAF Corporation in Wayne, New Jersey, erhältlich ist), das eine gute Integrität und Kohäsionsfähigkeit des Strangs liefern kann, und Benetzungsmitteln oder oberflächenaktiven Stoffen, wie beispielsweise Pluronic L101 und Pluronic P105 (beide von der BASF Corporation erhältlich), welche die Fähigkeit des Matrixmaterials verbessern können, die Fasern zu benetzen, verbessert werden. Jegliche Zutat, die vorhanden ist, hat jedoch eine Formulierung und wird in einer derartigen Menge beigegeben, dass die chemische Behandlung lösemittelfrei bleibt.

[0075] Bevorzugte Ausführungsformen von Verfahren zum Auftragen von chemischen Behandlungen

werden nun unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben. **Fig. 1** veranschaulicht eine Ausführungsform einer Vorrichtung **20** zum Auftragen einer chemischen Behandlung auf Fasern **10**, welche bei der Herstellung eines Verbundwerkstoffgegenstands verwendet werden, und sie umfasst einen Faserbildungsmechanismus **22**, wie beispielsweise eine herkömmliche Glasfaserbildungsziehdupe **24**, welche funktionsmäßig zum Endlosformen einer Mehrzahl von Verstärkungsglasfasern **12** von einer Quelle von geschmolzenem Glasmaterial in einer Schmelzvorrichtung über der Ziehdupe **24** gemäß einer allgemein bekannten Technik ausgelegt ist. In diesem beispielhaften Prozess geben die Verstärkungsglasfasern **12** eine Zeit lang Wärmeenergie ab, nachdem sie gebildet wurden. Ein oder mehr Auftraggeräte **26**, wie beispielsweise ein Standardauftraggerät **28** mit einer oder zwei Walzen, und eine Schale **30** können verwendet werden, um eine der zuvor beschriebenen beispielhaften chemischen Behandlungen auf die Verstärkungsfasern **12** aufzutragen, um eine Mehrzahl von beschichteten Fasern **32** zu bilden. Damit der Prozess weiterläuft, nachdem die chemische Behandlung aufgetragen ist, d. h. ohne dass eine bedeutsame Anzahl von Fasern **10** bricht, wird die Viskosität der chemischen Behandlung so ausgelegt, dass sie niedrig genug ist, bevor sie aufgetragen wird, oder ein ausreichendes Maß abfällt, nachdem sie aufgetragen wurde, wie zuvor erörtert.

[0076] Im Folgenden werden zwei alternative Prozesse zum Auftragen einer chemischen Behandlung auf neu gebildete Glasfasern **12** beschrieben. Der beispielhafte Prozess 1 wird verwendet, wenn die Viskosität der chemischen Behandlung bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen verhältnismäßig niedrig ist (z. B. eine Viskosität von 150 cps bei Temperaturen von 66°C (150°F) oder darunter). Der beispielhafte Prozess 2 wird bei chemischen Behandlungen mit höherer Viskosität eingesetzt. Chemische Behandlungen, welche einen der Filmbildner von den zuvor beschriebenen Beispielen 1 bis 4(K) und 6 umfassen, können in Prozess 1 verwendet werden. Chemische Behandlungen, welche einen der Filmbildner von Beispiel 5, 7 und 8 umfassen, kann bei Prozess 2 verwendet werden. Jede chemische Behandlung, die in Prozess 1 verwendet wird, kann auch in Prozess 2 verwendet werden. Jede chemische Behandlung, die in Prozess 1 oder in Prozess 2 verwendet werden kann, kann auch in Prozess 3 verwendet werden, der ein anderes beispielhaftes System ist.

Prozess 1:

[0077] Dieser Prozess zum Auftragen einer chemischen Behandlung setzt eine herkömmliche Verstärkungsglasfaserbildungsgerätschaft ein, die im Bereich um das Auftraggerät **26** modifiziert ist, derart dass die Position des Auftraggeräts **26** in einer Ebene senkrecht zum Strom der Glasfasern **12** (d. h. zum

Fluss der Fasern **10**), sowie der Ebene, welche die Fasern **10** enthält, verstellbar ist. Das Auftraggerät **26** ist mittels eines Auslegerarms an einem Räderkarren befestigt. Der Karren fährt auf Schienen, derart dass er entlang der Achse senkrecht zur Flussrichtung der Fasern problemlos positioniert werden kann. Das obere Ende des Karrens ist durch einen Scherenheber und eine Schneckengetriebeanordnung mit dem Hauptkörper des Karrens verbunden. Dies ermöglicht es dem Auftraggerät **26**, in Bezug auf die Zieh-düse **24** gehoben oder gesenkt zu werden. Die Position des Auftraggeräts **26** kann entlang beider Achsen verstellt werden, während der Prozess in Gang ist. Die chemische Behandlung wird in einem Metallkübel, wie beispielsweise einem 19-l- oder 5-gal-Eimer, gelagert.

[0078] Die chemische Behandlung wird mittels einer peristaltischen Pumpe, wie beispielsweise einer Masterflex Modell #7529-8, die mit einer Masterflex-Pumpensteuereinheit Modell #7549-50 und einem Masterflex-Schlauchteil Modell #6402-73 ausgestattet ist, wobei alle von der Barnant Company (einer Abteilung von Cole-Parmer in Barrington, Illinois) erhältlich sind, zur und von der Auftragschale **30** gepumpt. Das Auftraggerät **26** weist eine Standardkonstruktion für einen Glasfaserbildungsprozess auf und besteht aus einer Metallschale **30**, welche eine einzelne Grafitwalze **28** trägt, die einen Durchmesser von 7,6 cm (3,0 Zoll) aufweist und von einem elektrischen Motor mit Geschwindigkeiten, die von 0,9 bis 6,1 m (3 bis 20 Fuß) je Minute reichen, angetrieben wird. Eine alternative Pumpe kann verwendet werden, um die peristaltische Pumpe zu ersetzen, wie beispielsweise eine Zenith-Pumpe Modell #60-20000-0939-4, die von der Parker Hannifin Corporation, Zenith Pump Division, Sanford, NC, erhältlich ist. Diese alternative Pumpe ist eine Getriebepumpe, die mit einer geheizten Zulauf- und Rücklaufschlauchleinheit ausgestattet ist und im Allgemeinen die folgenden Merkmale aufweist: Teflon-Auskleidung, Hochdruck, Innendurchmesser 0,564 cm (0,222") × 183 cm (72") lang, Burst 83 MPa (12.000 psi), Betriebsdruck 21 MPa (3.000 psi), Edelstahl, JIC Abzweigstücke mit 7/16–20 Muttergewinde, 120 Volt, 300 Watt, 100 Ohm Platin RTD, 183 cm (72") langes Kabel mit Stecker Amphenol #3106A-14S-06P, erhältlich von The Conrad Company, Inc., in Columbus, Ohio (die geheizte Schlauchleinheit ist ein Unterschied zwischen den beiden alternativen Pumpensystemen (peristaltische gegenüber Getriebepumpe)).

Prozess 2:

[0079] In einem anderen beispielhaften Prozess wird ein Auftraggerät mit zwei Walzen zum Auftragen von hochviskosen chemischen Behandlungen in nichtwässriger Form verwendet. Das Auftraggerät mit zwei Walzen ist in Position in Bezug auf die Glas-

bildungsvorrichtung befestigt. Die Position des Auftraggeräts mit zwei Walzen ist im Wesentlichen dieselbe wie jene, die in einem Standardglasfaserbildungsprozess vorzufinden ist, und ist ungefähr 127 cm (50 Zoll) von der Zieh-düse entfernt.

[0080] Das Auftraggerät mit zwei Walzen umfasst eine sekundäre Auftragwalze, welche die größere der beiden Walzen ist, zum Übertragen und Zumesen der chemischen Behandlung auf die kleinere, primäre Auftragwalze. Die primäre Walze wird verwendet, um die chemische Behandlung direkt auf die Fasern aufzutragen. Der verhältnismäßig kleine Durchmesser der primären Walze verringert den Reibungswiderstand zwischen der Walze und den Fasern durch Bereitstellen einer geringeren Kontaktfläche dazwischen. Die Spannung der Fasern wird durch die Verringerung des Reibungswiderstands ebenfalls verringert. Die Dicke der aufgetragenen chemischen Behandlung kann durch Regulieren des Zwischenraums zwischen der primären und der sekundären Walze und durch Bereitstellen eines Streichmessers auf der kleineren Walze zugemessen werden. Solch ein Auftraggerät mit zwei Walzen wird im US-Patent Nr. 3,817,728 von Petersen und im US-Patent Nr. 3,506,419 von Smith et al. offenbart.

Prozess 3:

[0081] In dieser bevorzugten Ausführungsform werden das Auftraggerät mit zwei Walzen von Prozess 2 und die positionelle Einstellmöglichkeit von Prozess 1 zusammen verwendet, gemeinsam mit dem zuvor beschriebenen Heiz- und Pumpsystem für die chemische Behandlung. Die beschichteten Fasern **32** werden unter Verwendung eines Zusammenlegemechanismus **34**, wie beispielsweise eines herkömmlichen Zusammenlegeschuhs, zu einem Strang **14** zusammengelegt. Ein Zugmechanismus **36**, wie beispielsweise ein herkömmliches Paar von gegenüberliegenden Zugrädern, wird verwendet, um die Fasern **12** von der Zieh-düse **24** auf eine Art und Weise, die auf dem Fachgebiet allgemein bekannt ist, endlos zu ziehen. Der Strang **14** kann auf einen Wickelkörper (nicht dargestellt) gewickelt oder in Segmente einer gewünschten Länge zerhackt und zur anschließenden Off-line-Verarbeitung zu einem Verbundwerkstoffgegenstand gelagert werden. Alternativerweise kann der Verbundwerkstoffstrang **14** direkt in-line mit dem Zusammenlegeschritt zu einem Verbundwerkstoffgegenstand verarbeitet werden.

[0082] Zusätzlich zu den endlos geformten Verstärkungsfasern **12** können die Fasern **10** ferner eine Mehrzahl von Matrixfasern **13**, die aus einem geeigneten Material hergestellt sind, umfassen. Wenn Matrixfasern **13** verwendet werden, kann der Schritt des Auftragens der chemischen Behandlung das Schlichten und/oder Vorimprägnieren der Matrixfasern **13** mit derselben oder einer anderen chemischen Be-

handlung als jener, die auf die Verstärkungsfasern **12** aufgetragen wird, umfassen. Wenn verschiedene Arten von Matrixfasern **13** verwendet werden, ist es möglicherweise vorzuziehen, dass eine unterschiedliche chemische Behandlung auf jede Art von Matrixfaser **13** aufgetragen wird. Gleichmaßen ist es, wenn verschiedene Arten von Verstärkungsfasern **12** verwendet werden, möglicherweise vorzuziehen, dass eine unterschiedliche chemische Behandlung auf jede Art von Verstärkungsfaser **12** aufgetragen wird. Es können dieselben Techniken und Geräte verwendet werden, um jede Art von Verstärkungsfaser und Matrixfaser chemisch zu behandeln, einerlei ob sie endlos geformt oder vorgeformt sind.

Beispiele für chemische Behandlungen

[0083] Im Folgenden werden Beispiele für chemische Behandlungen zum Auftragen auf Verstärkungsglasfasern und verschiedene Matrixfasern bereitgestellt, die zur Verwendung mit PBT-, Nylon- und Polypropylenmatrixharzen geeignet sind. Die verschiedenen Matrixfasern werden aus demselben Material wie das entsprechende Matrixharz hergestellt. Die Bezeichnungen „HEAT“ (Wärme) und „NO HEAT“ (keine Wärme) zeigen an, dass die aufgelisteten chemischen Behandlungen jeweils bis zu einem bedeutsamen Grad erwärmt werden oder nicht, nachdem sie auf ihre entsprechenden Fasern aufgetragen wurden. Die folgenden chemischen Behandlungen für Verstärkungsfasern mit NO HEAT“ können auch auf Matrixfasern verwendet werden, die aus dem entsprechenden Matrixharz hergestellt sind. Wenn endlos geformte Glasfasern das Auftraggerät an einer herkömmlichen Stelle (z. B. wenn das Auftraggerät in einem bedeutsamen Abstand von der Quelle von geschmolzenem Glas entfernt ist) erreichen, geben die Glasfasern noch immer etwas Restwärme ab. In diesem Abstand von der Ziehduße ist jedoch die Menge von Wärme, die von den Fasern abgegeben wird, möglicherweise nicht genug, um auf einige der aufgetragenen chemischen Behandlungen eine bedeutsame Wirkung zu haben. Die Bezeichnung „NO HEAT“ bezieht daher eine derartige Situation ein.

Beispiel A (nicht gemäß der Erfindung)

Verbundmatrixharz: PBT.

Formulierung für Verstärkungsfasern:

- (1) Für HEAT: 83% HELOXY Modifier 67, 10% EPON SU-2.5, 5% Maleinsäureanhydrid und 2% A-1100;
- (2) Für NO HEAT: 95% HELOXY Modifier 67, 3% HELOXY Modifier 505 und 2% A-1100.

Formulierung für Matrixfasern:

- (1) Für HEAT: 83% HELOXY Modifier 67, 10%

EPON 160 und 7% DICY;
(2) Für NO HEAT: 83% HELOXY Modifier 67, 10% HELOXY Modifier 62 und 7% TGIC.

Beispiel B

Verbundmatrixharz: Nylon.

Formulierung für Verstärkungsfasern:

- (1) Für HEAT: 44,5% PG-Fumarat mit endständigen Hydroxygruppen, 44,5% TONE 0260, 5% DESMODUR N-100, 5% BES und 1% A-1100; (nicht gemäß Anspruch 1)
- (2) Für NO HEAT: (a) 47% propoxyliertes Bis-A-Maleat, 47% TONE 0260, 5% BES und 1% A-1100; oder (b) 99% Allylpropoxylurethan und 1% A-1100. ((b) (nicht gemäß Anspruch 14)

Formulierung für Matrixfasern:

- (1) Für HEAT: (a) 90% Allylpropoxylurethan und 10% Carbamoylcarbonsäure; oder (b) 90% Allylpropoxylurethan, 5% PG-Fumarat (mit endständiger Hydroxygruppe) und 5% DESMODUR N-100; (nicht gemäß der Erfindung)
- (2) Für NO HEAT: 47,5% propoxyliertes Bis-A-Maleat, 47,5% TONE 0260 und 5% BES.

Beispiel C

Verbundmatrixharz: Polypropylen.

Formulierung für Verstärkungsfasern:

- (1) Für HEAT: (a) 68% PG-Fumarat, 20% propoxylierter Allylalkohol, 5% Maleinsäureanhydrid, 5% TBPB und 2% A-1100; oder A-174 (b) 83% PG-Fumarat (mit endständiger Hydroxygruppe), 5% DESMODUR N-100, 5% Maleinsäureanhydrid, 5% TBPB und 2% A-1100 oder A-174; (nicht gemäß Anspruch 1)
- (2) Für NO HEAT: (a) 88% Allylpropoxylurethan, 10% EPON 8121 und 2% A-1100; oder (b) 90% Allylpropoxylurethan, 5% Diallylphthalat, 2% Maleinsäureanhydrid, 2% BPO und 1% A-1100. (nicht gemäß Anspruch 14)

Formulierung für Matrixfasern:

- (1) Für HEAT: 91% Allylpropoxylurethan, 5% Diallylphthalat, 2% Maleinsäureanhydrid und 2% TBPB; (nicht gemäß der Erfindung)
- (2) Für NO HEAT: (a) 90% Allylpropoxylurethan und 10% EPON 8121; oder (b) 91% Allylpropoxylurethan, 5% Diallylphthalat, 2% Maleinsäureanhydrid und 2% BPO. (nicht gemäß der Erfindung)

[0084] Die Abkürzung DICY steht für Dicyandiimid,

das ein aminbasiertes Hochtemperaturhaftmittel für Epoxidharze ist. Sowohl das DICY-Haftmittel als auch das reaktionsfähige Modifikationsmittel Diallylphthalat (zum Herabsetzen der Viskosität) sind von der Aldrich Chemical Company erhältlich. DESMODUR N-100 ist ein Polyisocyanat, das von der Witco Chemical Company erhältlich ist. Das PG-Fumarat, das propoxylierte Bis-A-Maleat (propoxylierte Bisphenol-A-Maleat), das Allylpropoxylurethan, der propoxylierte Allylalkohol und die Carbamoylcarbonsäure (d. h. n-Butylcarbamoylcarbonsäure) können alle hergestellt werden, wie zuvor beschrieben. BES stellt ein Butoxyethylstearat dar, das in den zuvor dargelegten chemischen Behandlungen ganz oder teilweise durch Verbindungen, wie beispielsweise das Addukt von Adipoylchlorid und n-Aminohexan oder das Addukt von 1,6-Diaminohexan und Hexanoylchlorid, Caprolactan (von der Aldrich Chemical Co. erhältlich) und Carbamoylcarbonsäuren, wie beispielsweise die n-Butylcarbamoylcarbonsäure, ersetzt werden kann, und diese alternativen Verbindungen können andere Funktionen zusätzlich zu jenen, die durch das BES bereitgestellt werden, ausführen. TBPB und BPO sind die Peroxide t-Butylperoxybenzoyl beziehungsweise Benzoylperoxid, und sie sind von der Akzo-Nobel Chemical Company in Chicago, Illinois, erhältlich. Das EPON 8121 ist ein Epoxidharz, das von der Shell Chemical Company erhältlich ist.

[0085] Die chemische Behandlung aus 99 Allylpropoxylurethan und 1% A-1100 wurden auf Glasfasern aufgetragen, die beschichteten Fasern wurden zu einem Verbundwerkstoffstrang geformt, der Verbundwerkstoffstrang wurde mit einem Mantel aus thermoplastischem Nylonmatrixmaterial drahtbeschichtet oder ummantelt, der ummantelte Verbundwerkstoffstrang wurde in Pellets zerhackt, und die Pellets wurden zu Verbundwerkstoffprüflingen spritzgegossen. Die ummantelten Verbundwerkstoffpellets wurden unter Verwendung des erfinderischen Drahtbeschichtungsprozesses, der im Folgenden näher beschrieben wird, gebildet. Die Glasfasern in diesen Verbundwerkstoffprüflingen wurden im Matrixmaterial nicht vollständig dispergiert. Dieser Mangel an vollständiger Dispersion der Glasfasern von einzelnen Strängen im fertigen Verbundwerkstoffgegenstand zeigt an, dass wenigstens ein Teil der chemischen Behandlung an irgendeinem Punkt während des Herstellungsprozesses genug reagierte, um zu verhindern, dass die Fasern sich während des Formens des Verbundwerkstoffgegenstands trennten und in das geschmolzene Matrixmaterial dispergierten (d. h. um die Strangkohäsion aufrechtzuerhalten). Um seine Reaktionsfähigkeit zu verringern (d. h. die Faserkohäsion in jedem Verbundwerkstoffstrang während des Prozesses zum Formen des Verbundwerkstoffgegenstands zu verringern) und dadurch mehr Dispersion der Verstärkungsfasern im Matrixmaterial zu erreichen, kann das Allylpropoxylurethan mit einem

anderen Filmbildner verdünnt werden – z. B. kann für ein Nyonsystem TONE 0260 (ein Polycaprolacton, das von der Union Carbide Corp. erhältlich ist) verwendet werden.

[0086] Es folgen weitere Beispiele von wärmehärtbaren und thermoplastischen chemischen Behandlungen.

Nylonbasierte chemische Behandlung: (nicht gemäß der Erfindung)

[0087] Eine besonders bevorzugte nylonbasierte thermoplastische chemische Behandlung wurde durch Ablegen von etwa 9 kg eines Polycaprolactons, genauer gesagt TONE 0260 (von der Union Carbide Corporation erhältlich), und etwa 9 kg eines Polyesteralkyds, genauer gesagt eines propoxylierten Bisphenol-A-Maleats, in getrennten 19-Liter- oder 5-Gallonen-Metallkanistern hergestellt. Nach dem vollständigen Schmelzen und Verflüssigen dieser beiden Materialien wurden sie in einem geheizten 19-l- oder 5-gal-Kanister vereint und umgerührt, bis die Mischung homogen wurde. Die Temperatur wurde bei konstantem Umrühren auf oder über 93°C (200°F) gehalten, bis eine vollständige Durchmischung erreicht war (etwa 30 Minuten). Die Erwärmung wurde dann unterbrochen, und die Mischung wurde auf 88°C (190°F) abkühlen gelassen. Während die Temperatur auf 88°C (190°F) gehalten wurde, wurden der Mischung bei konstantem Umrühren etwa 360 g des Aminosilanhaftmittels A-1100 (Gamma-Aminopropyltriethoxysilan) beigegeben. Die resultierende chemische Behandlung enthielt, bezogen auf das Gewicht, 49 bis 49,5 TONE 0260, 49 bis 49,5 propoxyliertes Bisphenol-A-Maleat und 1 bis 2% A-1100. Diese chemische Behandlung war bei etwa 25°C fest und wies bei 75°C eine Viskosität von 660 cps, bei 100°C von 260 cps, bei 125°C von 120 cps und bei 150°C von 60 cps auf.

[0088] Die chemische Behandlung wurde dann mit ihrem Behälter zu einem Eimererhitzer, der in dem zuvor dargelegten Prozess 2 beschrieben wurde, überführt und zu einem geeigneten Auftraggerät gepumpt. Die Glasfasern **12** wurden ausgezogen und mit der Auftragwalze **28** in Kontakt kommen gelassen. Die chemische Behandlung wurde dann bei einer Temperatur von etwa 110°C auf die Glasfasern **12** übertragen. Die Fasern **12** wurden an einem herkömmlichen Schuh **34** zusammengelegt und auf eine Hülse gewickelt, wodurch ein kantiger Wickelkörper gebildet wurde, und abkühlen gelassen.

[0089] Der resultierende Wickelkörper ist stabil und auslieferbar, und der Roving läuft gut aus. Der resultierende Verbundwerkstoffstrang **14** kann drahtbeschichtet und für eine eventuelle Verwendung in Spritzgießanwendungen zu Pellets zerhackt werden.

PTB-basierte chemische Behandlung (nicht gemäß der Erfindung)

[0090] Eine besonders bevorzugte PBT-basierte thermoplastische chemische Behandlung wurde durch Ablegen von 17,28 kg Diglycidylether von 1,4-Butandiol (HELOXY 67) in einem 19-l- oder 5-gal-Metallkanister hergestellt. Dem wurden 540 g Polyglycidylether von Castoröl (HELOXY 505) beigegeben. Dieser Mischung wurden 180 g A-1100 (Gamma-Aminopropyltriethoxysilan) als ein Haftmittel beigegeben. Die resultierende chemische Behandlung enthielt, bezogen auf das Gewicht, 96% HELOXY 67, 3% HELOXY 505 und 1% A-1100. Diese Mischung wurde umgerührt, bis sie homogen wurde. Dann wurde sie mit ihrem Behälter zu einem Eimererhitzer, wie beispielsweise dem von Prozess 1, überführt (obwohl es nicht notwendig ist, diese chemische Behandlung zu erwärmen, um sie zu verarbeiten). Zum Auftragen dieser Behandlung wird das Auftraggerät **26** auf bis zu 20,32 bis 25,4 cm (8 bis 10 Zoll) von der Ziehöse **24** angehoben.

Polyester- oder vinylesterbasierte chemische Behandlung

[0091] Eine besonders bevorzugte polyester- oder vinylesterbasierte wärmehärtbare chemische Behandlung wird durch Ablegen von 6,75 kg DER 337 Epoxid (ein Bisphenol-A-Epoxidharz, das von der Dow Chemical Company erhältlich ist) in einem 19-l- oder 5-gal-Metallkanister hergestellt. Dieses Material wurde auf 104°C (220°F) erwärmt und umgerührt, bis sämtliche Feststoffe vollständig verflüssigt waren. Dieser Flüssigkeit wurden 6,75 kg Araldite GT7013 Epoxid (ein Bisphenol-A-Epoxidharz, das von der Ciba-Geigy Corporation erhältlich ist) beigegeben. Das Araldite wird bei erheblichem Schütteln über einen Zeitraum von zwei Stunden langsam beigegeben. Nach der vollständigen Auflösung des Araldite-Epoxids wurde die Mischung in Luft auf 93°C (200°F) abkühlen gelassen, und 0,76 kg Pluronic L101 (ein Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymersurfactant, der von BASF erhältlich ist) und 2,21 kg Pluronic P105 (ein Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymersurfactant, der ebenfalls von BASF erhältlich ist) werden beigegeben. Zu diesem Zeitpunkt werden auch 1 kg PEG 400 MO (Polyethylenglycolmonooleat, das von der Henkel Corporation erhältlich ist) und 0,5 kg Butoxyethylstearat (BES) (von der Stepan Company in Northfield, Illinois, erhältlich) beigegeben. Die Mischung wird bei fortwährendem Umrühren auf eine Temperatur von 71 bis 77°C (160 bis 170°F) weiter abkühlen gelassen, an welchem Punkt 2 kg A-174 (Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, das von der Witco Chemical Corporation erhältlich ist) beigegeben werden. Schließlich werden der Mischung bei Schütteln, um eine gute Dispersion zu ermöglichen, 20 g Uvitex OB (ein Fluoreszenzaufhellungsmittel, das von der Ciba-Geigy in Hawthorne, New York, er-

hältlich ist) beigegeben. Die resultierende chemische Behandlung enthält, bezogen auf das Gewicht, 33,78% DER 337 Epoxid, 33,78% Araldite GT7013 Epoxid, 3,79% Pluronic L101, 11,05% Pluronic P105, 5% PEG 400 MO, 2,5% BES, 0,10% Uvitex OB und 10% A-174. Die chemische Behandlung wird dann mit ihrem Behälter zu einem Eimererhitzer, wie in Prozess 2 beschrieben, überführt.

Epoxidbasierte chemische Behandlung: (nicht gemäß der Erfindung)

[0092] Die Formulierung für dieses Beispiel einer wärmehärtbaren chemischen Behandlung ist so, wie zuvor für die polyester- und vinylesterbasierte wärmehärtbare chemische Behandlung beschrieben, mit der Ausnahme, dass A-187 (Gamma-Glycidoxypyltrimethoxysilan, das von der Witco Chemical Company erhältlich ist) anstelle von A-174 verwendet wird.

Polyester- oder vinylesterbasierte chemische Behandlung mit zwei Silan Komponenten:

[0093] Die Formulierung für dieses Beispiel einer wärmehärtbaren Behandlung, welche eine Multikompatibilität (Kompatibilität mit Polyester, Vinylester oder Epoxid) aufweist, ist so, wie für die zuvor beschriebene polyester- und vinylesterbasierte wärmehärtbare chemische Behandlung, mit der Ausnahme, dass das Silanhaftungssystem aus 1,25 kg (5 Gew.-%) A-187 und 1,25 kg (5 Gew.-%) A-174 anstelle von A-174 allein besteht.

[0094] In der bevorzugten Ausführungsform, die in [Fig. 3](#) dargestellt ist, werden Matrixfasern **13** vorgeformt und dann mit den Verstärkungsfasern **12** zusammengemischt, bevor sie zu einem Verbundwerkstoffstrang **14** zusammengelegt werden. Alternativerweise können die Matrixfasern **13** mit den Verstärkungsfasern **12** in-line endlos geformt werden. Die Matrixfasern **13** bilden schließlich einen Teil oder die Gesamtheit der Matrix eines resultierenden Verbundwerkstoffgegenstands. Die Fasern **10** können sowohl endlos geformte als auch vorgeformte Verstärkungsfasern **12** oder nur vorgeformte Verstärkungsfasern umfassen. Wenn vorgeformte Verstärkungsfasern **12** verwendet werden, können sie direkt zu einem Strang **14** verarbeitet werden, der nur die vorgeformten Verstärkungsfasern **12** enthält. Solche vorgeformten Verstärkungsfasern **12** können auch mit allen anderen Arten von Fasern auf dieselbe oder eine ähnliche Weise wie die vorgeformten Matrixfasern **13**, die in [Fig. 3](#) dargestellt sind, zusammengemischt werden. Obwohl nur zwei Spulen oder Wickelkörper von vorgeformten Fasern dargestellt sind, versteht es sich von selbst, dass jede geeignete Anzahl von Wickelkörpern von vorgeformten Fasern auf die veranschaulichte oder eine andere geeignete Art und Weise bereitgestellt werden kann.

[0095] Es kann dasselbe Auftraggerät **26** verwendet werden, um sowohl die vorgeformten Fasern (z. B. die vorgeformten Matrixfasern, die durch die Strichlinie **13'** angezeigt sind) als auch die endlos geformten Fasern (z. B. die endlos geformten Fasern **12**) chemisch zu behandeln, bevor die Fasern zu einem Strang **14** zusammengelegt werden. Alternativerweise kann ein getrenntes Auftraggerät **26'** verwendet werden, um die vorgeformten Fasern (z. B. die vorgeformten Matrixfasern **13**) chemisch zu behandeln. Wenn ein getrenntes Auftraggerät **26'** verwendet wird, kann der Zusammenlegemechanismus **34** eine Stange oder Walze **39** umfassen, um zu helfen, die Fasern **12** und **13** zusammenzumischen, bevor sie zu einem Strang **14** zusammengelegt werden. Vorgeformte Fasern und endlos geformte Fasern können entweder zusammen unter Verwendung desselben Auftraggeräts oder getrennt unter Verwendung von verschiedenen Auftraggeräten, z. B. wie in der US-Patentanmeldung Seriennummer 08/527,601, die am 13. September 1995 eingereicht wurde und deren Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen wird, chemisch behandelt werden. Alternativerweise können einige der Fasern **10**, z. B. die Matrixfasern **13**, mit den beschichteten Fasern **32** zusammengelegt werden, ohne dass zuvor eine chemische Behandlung aufgetragen wird.

[0096] Die aufgetragene chemische Behandlung kann vor, während und/oder nach dem Schritt des Zusammenlegens der Fasern erwärmt werden. Wenn sie sich wie ein wärmehärtbarer Kunststoff verhält, kann die chemische Behandlung an irgendeinem Punkt während der Bildung des Verbundwerkstoffstrangs **14** teilweise oder ganz heiß gehärtet werden. Wie viel und wann eine aufgetragene wärmehärtbare chemische Behandlung heiß gehärtet wird, hängt von der Art des Verbundwerkstoffgegenstands ab, der aus dem Strang **14** hergestellt wird. Zum Beispiel kann ein Verbundwerkstoffstrang **14** mit einer vollständigen, teilweisen oder ohne Heißhärtung der aufgetragenen chemischen Behandlung in eine Mehrzahl von kurzen einzelnen Längen zerhackt werden, die zu einem Formverbundwerkstoff vermischt und zu einem Verbundwerkstoffgegenstand spritzgegossen werden.

[0097] Für zerhackte Längen von Strängen **14** wird eine aufgetragene chemische Behandlung genug – falls überhaupt – ausgehärtet, um zu gewährleisten, dass die kurzen Längen des Verbundwerkstoffstrangs **14** während der anschließenden Verarbeitung kohäsiv bleibt (d. h. die Fasern **10** zusammenbleiben). Wenn sie sich wie ein wärmehärtbarer Kunststoff verhält oder anderweitig heiß härtbar ist, wird die aufgetragene chemische Behandlung auf den beschichteten Fasern während des Bildens des Verbundwerkstoffstrangs **14** vorzugsweise nur teilweise ausgehärtet. Das Aushärten der aufgetragenen chemischen Behandlung wird vorzugsweise bei

der anschließenden In-line- oder Off-line-Verarbeitung (z. B. Pultrusion, Filamentwickeln, Pressspritzen, Formpressen usw.) des Verbundwerkstoffstrangs **14** zu einem Verbundwerkstoffgegenstand vervollständigt. Eine wärmehärtbare chemische Behandlung bleibt bis zur Bildung des Verbundwerkstoffgegenstands vorzugsweise nur teilweise gehärtet, da dann, wenn sich die Molekülmasse der chemischen Behandlung während der Bildung des Verbundwerkstoffstrangs **14** der Unendlichkeit nähert (d. h. maximiert wird), der Strang **14** bei nachgelagerten Verbundwerkstoffbildungsanwendungen nicht mehr weiter verarbeitbar ist. Solch ein teilweises Aushärten kann durch Wählen von Zutaten erreicht werden, welche unter den Bedingungen, die während des Verbundwerkstoffstrangbildungsprozesses gegeben sind, nicht voll miteinander reagieren. Es kann auch durch derartiges Wählen der relativen Mengen der reaktionsfähigen Zutaten der chemischen Behandlung erreicht werden, dass bis zur Bildung des Verbundwerkstoffgegenstands wenigstens einer der wärmehärtbaren Bestandteile in der chemischen Behandlung (z. B. Harz) nur teilweise zur Reaktion gebracht oder gehärtet bleibt (z. B. durch Steuern der Stöchiometrie der chemischen Behandlung). Eine beispielhafte chemische Behandlung mit wenigstens einem reaktionsfähigen Bestandteil, der während des Strangbildungsprozesses nur teilweise zur Reaktion gebracht oder gehärtet bleiben kann, umfasst etwa 85 Gew.-% PG-Fumarat, etwa 10 Gew.-% Styrol und etwa 5 Gew.-% t-Butylperoxybenzoat.

[0098] In den chemischen Behandlungen, die in den zuvor dargelegten Beispielen A bis C aufgelistet sind, sind mehrere reaktionsfähige Spezies vertreten. Obwohl es in den meisten Fällen vorzuziehen ist, dass am Ende des Strangbildungsprozesses einige nicht in Reaktion getretene chemische Spezies auf dem Strang **14** bleiben, ist in einigen Fällen, zum Beispiel bei den zuvor aufgelisteten chemischen Behandlungen, welche Isocyanate oder Carbamoylcarbonsäuren enthalten, möglicherweise vorzuziehen, dass die chemischen Spezies voll zur Reaktion gebracht werden, wenn in Strangform. Bei den Isocyanaten werden, wenn ein Diol in einer ausreichenden Menge (z. B. etwa 20 Mal die Anzahl von Isocyanatgruppen) gegenwärtig ist und wenn die chemische Behandlung bei einer genügend hohen Faseroberflächentemperatur aufgetragen wird, die Isocyanatgruppen im Verbundwerkstoffstrang **14** voll zur Reaktion gebracht. Gleichermäßen wird, wenn die Reaktionsbedingungen richtig sind (z. B. hohe Temperatur und verhältnismäßig niedrige Konzentration), die Carbamoylcarbonsäure in einer chemischen Behandlung wahrscheinlich vollständig in Imid umgewandelt.

[0099] Es kann eine chemische Behandlung hergestellt werden, welche etwa 45 Gew.-% PG-Fumarat, etwa 50 Gew.-% Styrol und etwa 5 Gew.-% t-Butylperoxybenzoat umfasst. Dies stellt eine Polyester-

harzformulierung dar, welche unter Verwendung von Auftraggerätschaften, wie zuvor in Prozess 1 bis 3 beschrieben, auf Glasfasern **14** aufgetragen werden kann und welche nach der Zuführung von Wärme, die von neu gebildeten Glasfasern abgegeben wird, zu einer harten Masse aushärten kann. Durch Entfernen von etwa 90% des Styrols kann diese chemische Polyesterharzbehandlung nur teilweise aushärtbar gemacht werden, wenn sie auf die Fasern aufgetragen wird. Es kann eine zusätzlich chemische Behandlung hergestellt werden, welche etwa 35 Gew.-% Epoxidharz Epon 828, das von der Shell Chemical Company erhältlich ist, etwa 35 Gew.-% des reaktionsfähigen Epoxidmodifikationsmittels HELOXY 505, etwa 28 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und etwa 2 Gew.-% A-1100 umfasst. Diese Epoxidharzformulierung kann unter Verwendung jeder der zuvor beschriebenen Auftraggerätschaften auf Glasfasern **14** aufgetragen werden und härtet bei Zuführung von Wärme, die von neu gebildeten Glasfasern abgegeben wird, zu einer harten Masse aus. Durch Entfernen von etwa 90% des gesamten Maleinsäureanhydrids kann diese chemische Epoxidharzbehandlung nur teilweise aushärtbar gemacht werden, wenn sie auf die Fasern aufgetragen wird.

[0100] Es wurde beobachtet, dass durch Anheben des Auftraggeräts **26** in eine Position näher zur Wärme, die vom geschmolzenen Glas (z. B. Ziehdüse **24**) abgegeben wird, die Viskosität einer thermoplastischen chemischen Behandlung auf der Oberfläche der Auftragwalze **28** (d. h. wo die Walze **28** mit den Glasfasern **10** in Kontakt kommt), sowie die auf der Oberfläche der Glasfasern **12** abfällt. Eine wärmehärtbare chemische Behandlung, welche sich auf dieser Stufe des Prozesses wie ein thermoplastischer Kunststoff verhält, erfährt ebenfalls solch eine Herabsetzung ihrer Viskosität. Es wurden Gradienten in der Viskosität der chemischen Behandlung entlang der Oberfläche der Auftragwalze **28** beobachtet. Es stellte sich heraus, dass die Viskosität hinter dem Fächer der Glasfasern **10** am niedrigsten ist und zu jedem Ende der Walze **28** hin zuzunehmen scheint.

[0101] Für die Vorrichtung **20** in [Fig. 1](#) ist das Auftraggerät **26** benachbart oder anderweitig nahe genug zur Ziehdüse **24** positioniert, damit die chemische Behandlung aufgetragen wird, wenn die Fasern **12** auf einer ausreichend hohen Temperatur sind (d. h. die Fasern **12** genügend Wärmeenergie abgeben), um den gewünschten Abfall der Viskosität und/oder den gewünschten Grad von Heißhärtung durch Vernetzen oder anderweitiges Erhöhen der Molekülmasse der aufgetragenen chemischen Behandlung zu bewirken. Gleichzeitig ist das Auftraggerät **26** vorzugsweise von der Ziehdüse **24** weit genug entfernt positioniert, derart dass die chemische Behandlung aufgetragen wird, während die Fasern **12** auf einer Temperatur sind, welche der chemischen Behandlung keinen bedeutsamen Schaden zufügt (z. B. Ab-

bau irgendwelcher organischer Chemikalien oder Verbindungen). Auf diese Weise kann der resultierende Strang **14** mit den Eigenschaften bereitgestellt werden, die für die anschließende Verarbeitung zu einem Verbundwerkstoffgegenstand gewünscht werden.

[0102] Beispielhafte Fasertemperaturen zum Auftragen der chemischen Behandlungen sind Temperaturen von bis zu etwa 350°C (662°F), wobei es möglich ist, einige Behandlungen bei noch höheren Temperaturen aufzutragen, ohne auf bedeutsame Weise abgebaut oder anderweitig beschädigt zu werden. Es können auch so niedrige Fasertemperaturen wie etwa 150°C (302°F) oder sogar darunter verwendet werden. Um die aufgetragene chemische Behandlung zu schützen und zu bewirken, dass wenigstens eine der zuvor erwähnten gewünschten Änderungen in der chemischen Behandlung eintritt, weisen die Fasern **12** vorzugsweise eine Temperatur von etwa 200°C (392°F) bis etwa 300°C (572°F) auf. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Viskosität der chemischen Behandlung jeder Art bei einer Temperatur von etwa 200°C bis etwa 300°C auf etwa 200 cps bis etwa 400 cps abfällt.

[0103] Für Verstärkungsglasfasern **12**, die aus einer herkömmlichen Ziehdüse **24** mit normalem Durchsatz gezogen werden, wird das Auftraggerät **28** vorzugsweise so angeordnet, dass die chemische Behandlung mindestens etwa wenigstens 7,62 cm (3 Zoll) und normalerweise etwa 15,24 cm (6 Zoll) oder mehr von der Ziehdüse **24** entfernt (d. h. von wo die Fasern **12** aus der Ziehdüse austreten) auf die Glasfasern **12** aufgetragen wird. Die chemische Behandlung kann in einer Entfernung von etwa 20,32 cm bis etwa 25,4 cm (8 Zoll bis etwa 10 Zoll) von der Ziehdüse **24** auf die Verstärkungsglasfasern **12** aufgetragen werden. Die exakte Position des Auftraggeräts **26** in Bezug auf die Ziehdüse **24** hängt zum Beispiel von der Art der Ziehdüse **24**, die verwendet wird (z. B. der Anzahl von Fasern, die aus der Ziehdüse gezogen wird), der Temperatur des geschmolzenen Glasmaterials, der Art von chemischer Behandlung, die aufgetragen wird, den gewünschten Eigenschaften der Zwischenphasenregion um die Verstärkungsglasfasern **12** und den Eigenschaften, die für den resultierenden Strang **14** und schließlich für den Verbundwerkstoffgegenstand gewünscht werden, ab.

[0104] Unter Bezugnahme auf [Fig. 2](#) umfasst die Vorrichtung **38** die Komponenten der zuvor beschriebenen Vorrichtung **20** und einen Wärmespeicher **40**. Demgemäß wurden die Komponenten der Vorrichtung **38**, welche gleich oder ähnlich wie die von Vorrichtung **20** sind, mit denselben Bezugszeichen benannt.

[0105] Der Wärmespeicher **40** wird teilweise oder vollständig wenigstens um die Fasern **12** angeord-

net, und er ist so ausgelegt, dass er die Wärmeenergie, die von der Oberfläche der Fasern **12** abgegeben wird, unter Verwendung von herkömmlichen Techniken für einen längeren Zeitraum und eine weitere Entfernung vom Faserbildungsmechanismus **22** aufrechterhält. Zufrieden stellende Ergebnisse wurden bei einer Glasfaserziehdüse **24** mit niedrigem Durchsatz erzielt, welche einen beispielhaften Wärmespeicher **40** verwendet, der aus Blech hergestellt ist, das zu einer rechteckigen Kastenform mit offenen Enden und einer Länge von etwa 38,1 cm (15 Zoll), einer Breite von etwa 7,62 cm (3 Zoll) und einer Höhe von etwa 40,64 cm (16 Zoll) ausgebildet wurde. Eine Glasfaserziehdüse **24** mit niedrigem Durchsatz bildet Verstärkungsglasfasern **12** normalerweise bei einer Rate von weniger als oder gleich wie etwa 13,62 bis 18,16 kg/h (30 bis 40 lbs/h). Der kastenförmige Wärmespeicher **40** ist zwischen dem Faserbildungsmechanismus **22** und dem Auftraggerät **26** angeordnet, derart dass wenigstens die Fasern **12** durch seine offenen Enden **42** und **44** gezogen werden. Vorzugsweise ist der Wärmespeicher **40** ausreichend isolierend, um die Oberfläche jeder Faser **12** bis zu dem Zeitpunkt, zu dem das Auftraggerät **26** die chemische Behandlung auf die Fasern **12** aufträgt, auf einer Temperatur von etwa 150°C (302°F) bis etwa 350°C (662°F) zu halten.

[0106] Die Verwendung solch eines Wärmespeichers **40** ist insbesondere vorteilhaft, wenn eine Endlosglasfaserbildungsziehdüse **24** mit niedrigem Durchsatz verwendet wird. Die Menge von Wärmeenergie, welche von den Fasern **12** gespeichert wird, die unter Verwendung einer Ziehdüse **24** mit niedrigem Durchsatz gebildet werden, ist geringer als jene, die von Fasern **12** gespeichert wird, welche unter Verwendung einer Ziehdüse mit normalem oder hohen Durchsatz gebildet werden. Demnach ermöglicht es der Wärmespeicher **40**, dass die Fasern **12**, welche unter Verwendung einer Ziehdüse mit niedrigem Durchsatz gebildet werden, auf der Temperatur gehalten werden, die gebraucht wird, um die gewünschte Reaktion (Abfall der Viskosität und/oder wenigstens eine teilweise Heißhärtung) in der aufgetragenen chemischen Behandlung zu bewirken. Der Wärmespeicher **40** kann so modifiziert werden, dass er bis zum Auftraggerät **26** und sogar in absteigender Linie weiter darüber hinaus angeordnet wird, um die Fasern **12** an einem Punkt bis zum Auftraggerät **26** oder in absteigender Linie davon auf der gewünschten erhöhten Oberflächentemperatur zu halten. Zum Beispiel könnte ein anderer Wärmespeicher mit einer ähnlichen Struktur wie der Wärmespeicher **40** teilweise oder ganz um die beschichteten Fasern **32** und zwischen dem Auftraggerät **26** und dem Zusammenlegemechanismus **34** angeordnet werden. Die Verwendung solch eines zusätzlichen Wärmespeichers kann wünschenswert sein, wenn ein zusätzliches Aushärten der chemischen Behandlung nötig ist, bevor der Strang **14** zum Beispiel auf einer Spule ge-

sammelt oder anschließend anderweitig verarbeitet wird. Ein Beispiel für ein Mittel, das als solch ein Wärmespeicher in der vorliegenden Erfindung insbesondere nach dem Auftragen der chemischen Behandlung auf die Fasern verwendbar sein kann, wird im US-Patent Nr. 5.055,119 beschrieben, dessen Offenbarung durch Bezugnahme hierin beinhaltet ist.

[0107] Die Energie, die beim Erwärmen der aufgetragenen chemischen Behandlung verwendet wird, wird gänzlich durch die Wärmeenergie geliefert, welche von beschichteten Fasern **32** abgegeben wird. Zum Beispiel kann eine Restwärme, welche von den endlos geformten Glasfasern abgegeben wird oder darin verbleibt, eine erhebliche Menge der Wärmeenergie bereitstellen. Restwärme, die von endlos geformten polymeren Matrixfasern **13** abgegeben wird, kann auf ähnliche Art und Weise verwendet werden, um gewünschte Änderungen in einer aufgetragenen chemischen Behandlung zu bewirken.

[0108] Durch Verwenden von Wärmeenergie, die von den Fasern **32** abgegeben wird, um die erforderliche Wärmeenergie zu liefern, weist die aufgetragene chemische Behandlung eine verringerte Viskosität auf und/oder wird von der Oberfläche der beschichteten Fasern **32** nach außen wenigstens durch einen Teil der aufgetragenen chemischen Behandlung wenigstens teilweise heiß gehärtet. Das Erwärmen von der Faseroberfläche nach außen ist eine besonders bevorzugte und wirksame Art und Weise, die aufgetragene chemische Behandlung zu erwärmen und zu helfen, die Bindung zwischen der chemischen Behandlung und der Oberfläche der beschichteten Fasern **32** zu optimieren. Außerdem ermöglicht das Erwärmen von der Oberfläche der beschichteten Fasern **32** nach außen eine größere Vielseitigkeit bei der Konstruktion der Zwischenphasenregion, welche durch die aufgetragene chemische Behandlung zwischen jeder der beschichteten Fasern **32** und dem Matrixmaterial des Verbundwerkstoffgegenstands gebildet wird.

[0109] Zum Beispiel hilft das Erwärmen einer aufgetragenen thermoplastischen chemischen Behandlung von innen nach außen, zu gewährleisten, dass ihre Viskosität an der Oberfläche der Fasern niedrig genug ist, um eine geeignete Benetzung der Faseroberfläche zu erreichen. Außerdem ermöglicht ein derartiges Erwärmen einer aufgetragenen, heiß härtbaren chemischen Behandlung, dass die aufgetragene chemische Behandlung nur an ihrer Grenzfläche mit der Faseroberfläche aushärtet, wodurch eine äußere Region einer nur teilweise ausgehärteten oder ungehärteten chemischen Behandlung bewahrt wird, welche voll ausgehärtet werden kann, wann und wo es während der anschließenden Verarbeitung gewünscht wird. Zum Beispiel kann es wünschenswert sein, dass diese äußere Region teilweise ausgehärtet oder ungehärtet ist, um die Bindung zwischen der

chemischen Behandlung und einem anschließend aufgetragenen Matrixmaterial oder zwischen den Kontaktschichten der aufgetragenen chemischen Behandlung auf benachbarten Fasern zu erleichtern.

[0110] Die Wärme, die von den Fasern **12** abgegeben wird, wird verwendet, um die aufgetragene chemische Behandlung zu erwärmen.

[0111] Die chemische Behandlung kann kühl gehalten werden, bevor sie auf die Fasern **12** aufgetragen wird, um die Verwendung von sehr reaktionsfähigen Zutaten zu ermöglichen und zu helfen, die Gefahr eines durch Wärme verursachten Abbaus der chemischen Behandlung zu verringern. Die Temperatur der chemischen Behandlung, bevor sie aufgetragen wird, kann aus denselben Gründen auf weniger als oder gleich wie etwa Raumtemperatur gehalten werden. Die chemische Behandlung kann durch jedes geeignete Mittel auf der gewünschten Temperatur gehalten werden. Zum Beispiel kann eine Kühlschleife (nicht dargestellt) in die chemische Behandlung getaucht werden. Wenn endlos geformte Glasfasern gebildet werden, kann die Vorrichtung so ausgelegt sein, dass sie die Glasfasern **12** mit einer inerten Atmosphäre umgibt, bevor die chemische Behandlung aufgetragen wird. Die inerte Atmosphäre sollte helfen, zu verhindern, dass sich Feuchtigkeit auf der Oberfläche der Fasern **12** ansammelt, um dadurch feuchtigkeitssinduziertes Spalten und feuchtigkeitsbedingte Passivierung der potenziellen reaktionsfähigen Spezies auf der Glasfaseroberfläche zu hemmen. Eine inerte Atmosphäre wird möglicherweise nicht gewünscht, wenn eine Ziehöse mit großer Durchsatzmenge verwendet wird oder die Temperatur der Glasfasern zu irgendeiner anderen Zeit hoch genug ist. Die Glasfasern **12** können durch Verwenden eines Wärmespeichers **40** (siehe [Fig. 2](#)) oder einer ähnlichen Struktur, um die Glasfasern zu umgeben, mit einem Rohrleitungssystem der inerten Atmosphäre in den Wärmespeicher **40**, wenn die Fasern **12** dadurch durchtreten, mit einer inerten Atmosphäre umgeben werden. Geeignete inerte Atmosphären umfassen zum Beispiel eines von Stickstoff- und Argongasen oder eine Kombination davon.

[0112] Ein Vorteil der chemischen Behandlungen ist, dass sie unter Verwendung von bekannten Fasern, Strängen und Gerätschaften zur Bildung von Verbundwerkstoffgegenständen verarbeitet werden können.

[0113] Durch Berücksichtigung der zuvor dargelegten Beschreibung und Anwendung der Erfindung sind für Fachleute geeignete Modifikationen der vorliegenden Erfindung zu erkennen. Demnach soll der Rahmen der Erfindung auf die vorhergehende ausführliche Beschreibung oder Darstellung von bevorzugten Ausführungsformen eingeschränkt, sondern durch die folgenden Patentansprüche definiert wer-

den.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffprodukts, das die folgenden Schritte umfasst: Auftragen einer wärmehärtbaren Zusammensetzung auf eine Mehrzahl von Fasern, einschließlich Glasfasern oder synthetisch verstärkte Fasern, um Fasern zu bilden, die mit der aufgetragenen chemischen Zusammensetzung beschichtet sind, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen lösemittelfrei und im Wesentlichen nicht lichthärtbar ist; und Erwärmen der aufgetragenen Zusammensetzung, um dadurch die Viskosität wenigstens eines Abschnitts der aufgetragenen Zusammensetzung zu senken, oder um die aufgetragene Zusammensetzung wenigstens teilweise zu härten, oder beides, um beschichtete Fasern zu bilden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Energie, die verwendet wird, um die Zusammensetzung zu erwärmen, vollständig von der Wärmeenergie bereitgestellt wird, die von der Mehrzahl der Fasern ausgestrahlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% aufgetragen wird, um die Mehrzahl der Fasern zu dimensionieren.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Zusammensetzung in einer Menge von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% aufgetragen wird, um die Mehrzahl der Fasern vorzuimprägnieren.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Mehrzahl der Fasern ferner Polymermatrixfasern enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei während des Schritts des Auftragens die Glasverstärkungsfasern eine Temperatur von 150°C bis 350°C aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Temperatur 200°C bis 300°C beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verstärkungsfasern vorgeformte Verstärkungsfasern enthalten, wobei das Verfahren ferner den Schritt des Vorwärmens der vorgeformten Verstärkungsfasern umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner einen Schritt des Zusammenlegens der beschichteten Fasern zu einem Verbundwerkstoffstrang umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Zusammensetzung ein organisches Material enthält und der Verbundwerkstoffstrang einen Gehalt an organischem Material von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% aus-

weist.

Temperatur von 93 bis 110°C aufweist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

10. Verfahren nach Anspruch 8, das ferner den Schritt des Formens des Verbundwerkstoffstrangs in einen Verbundwerkstoffgegenstand umfasst, wobei die Mehrzahl der Fasern in einer Matrix angeordnet sind, die wenigstens teilweise aus der aufgetragenen Zusammensetzung gebildet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Schritt des Formens inline mit dem Schritt des Zusammenlegens ausgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner den Schritt des Kombinierens von Verstärkungsfasern und Matrixfasern umfasst, um die Mehrzahl von Fasern bereitzustellen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Schritt des Auftragens das gleichzeitige Beschichten der Verstärkungsfasern und der Matrixfasern mit der Zusammensetzung enthält.

14. Wärmehärtende Zusammensetzung zum Auftragen auf Fasern zum Verarbeiten zu einem Verbundwerkstoffstrang, der geeignet ist, um in einem Matrixmaterial angeordnet zu werden, um durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 einen faserverstärkten Verbundwerkstoffgegenstand zu bilden, wobei die Zusammensetzung umfasst: einen Filmbildner, der wenigstens ein multifunktionales Monomer oder ein monofunktionales Monomer von geringer Molekülmasse umfasst; und ein Haftmittel, das ein funktionalisiertes organisches Substrat umfasst; wobei die Zusammensetzung wenigstens teilweise hitzehärtbar, im Wesentlichen lösemittelfrei und im Wesentlichen nicht lichthärtbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Filmbildner ein Monomer umfasst, das ausgewählt ist aus Polyesteralkyd, Vinylestern, Carbamoylcarbonsäure, reaktiven Diels-Alder-Spezies und Cope-Umlagerungsverbindungen.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, die ferner ein Verarbeitungshilfsmittel umfasst.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, wobei das Verarbeitungshilfsmittel ein epoxy-funktionales Viskositätsmodifikationsmittel enthält.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 15, wobei das Verarbeitungshilfsmittel Butoxyethylstearat enthält.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 14, welche bei einer Temperatur von 150°C bis 350°C hitzehärtbar ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 14, die eine Viskosität von bis zu etwa 300 cps bei einer

FIG. 1

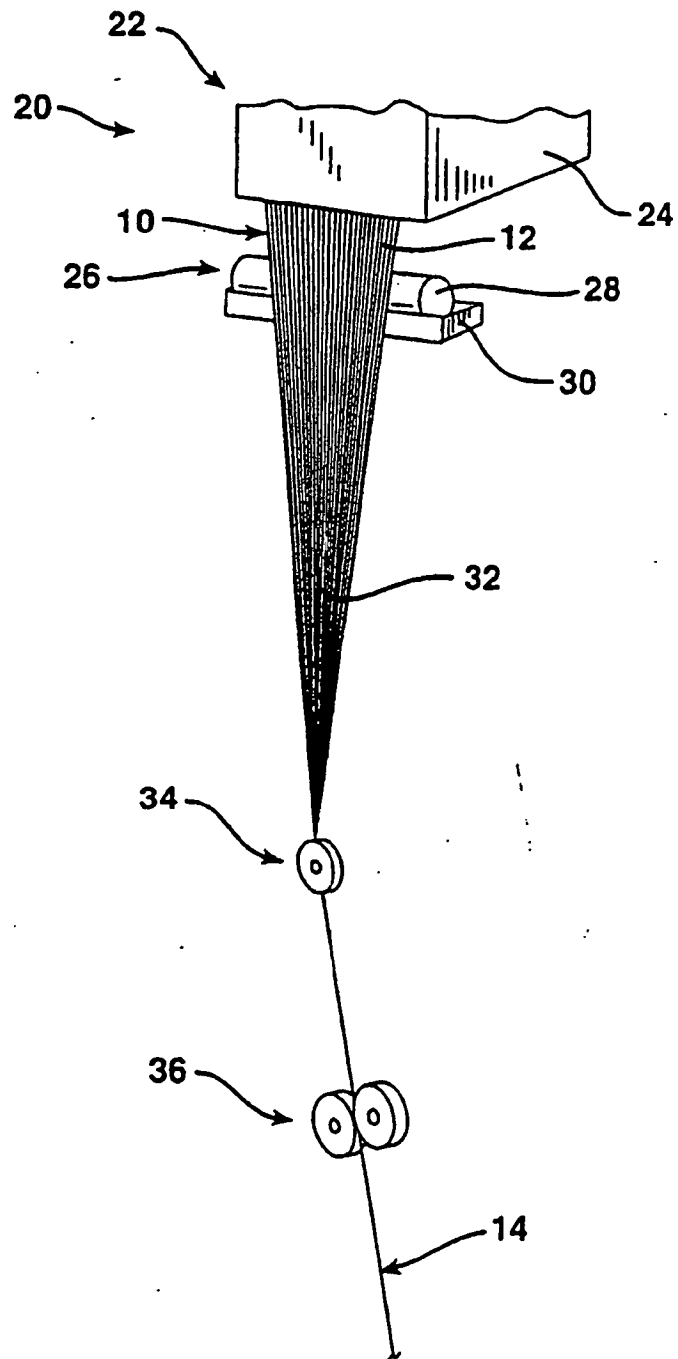


FIG. 2

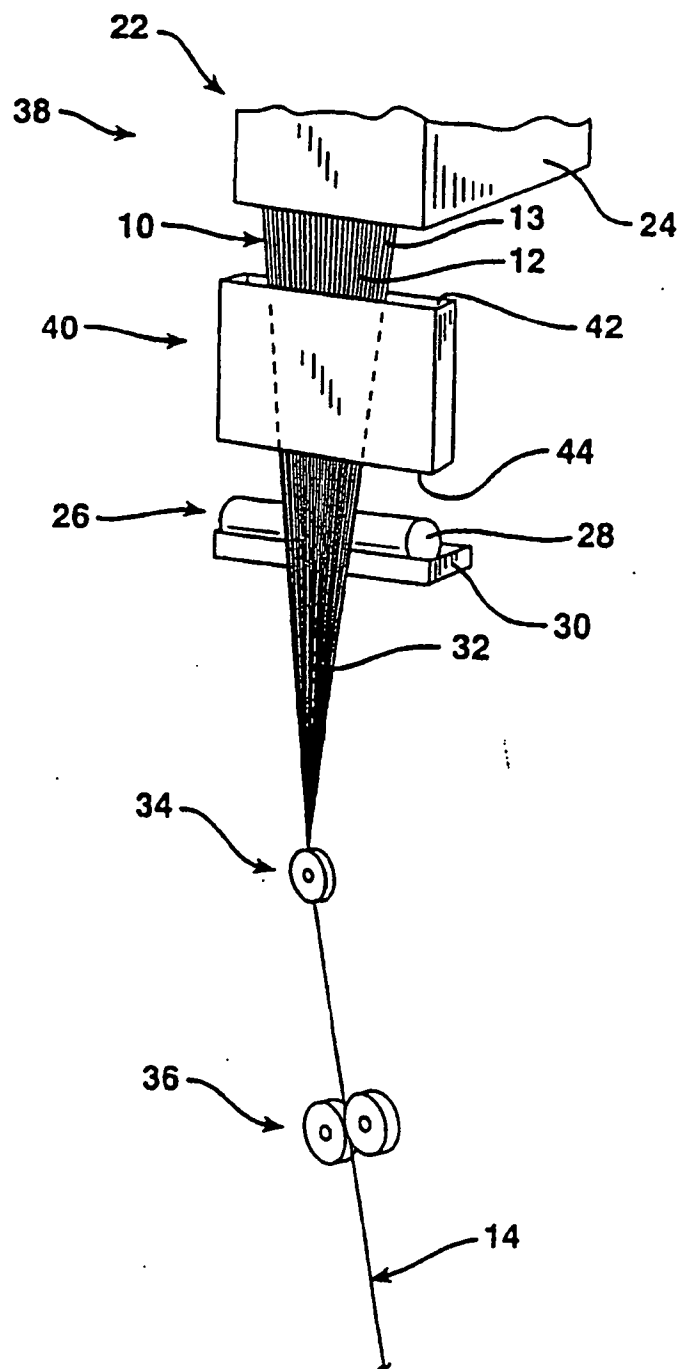


FIG. 3

