

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/096528 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 70/52**,
C08J 5/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004519

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2004 (29.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 19 237.9 30. April 2003 (30.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **TICONA GMBH** [DE/DE]; Professor Staudinger
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PAPKE, Nicolai**
[DE/DE]; Ludwig-Beck-Ring 5, 65239 Hochheim am
Main (DE). **HEYDWEILLER, Joachim** [DE/DE];
Max-Beckmann-Weg 39, 65428 Rüsselsheim (DE).
BERND, Heinz [DE/DE]; Jahnstr. 10, 64646 Heppen-
heim (DE). **WAGNER, Bruno** [DE/DE]; Osterstrasse 4A,

65611 Brechen (DE). **BORGNER, Thomas** [DE/DE];
Ludwigstr. 1, 65747 Bischofsheim (DE). **LITTWITZ,**
Brigitte [DE/DE]; Rosegger Strasse 21, 60320 Frankfurt
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

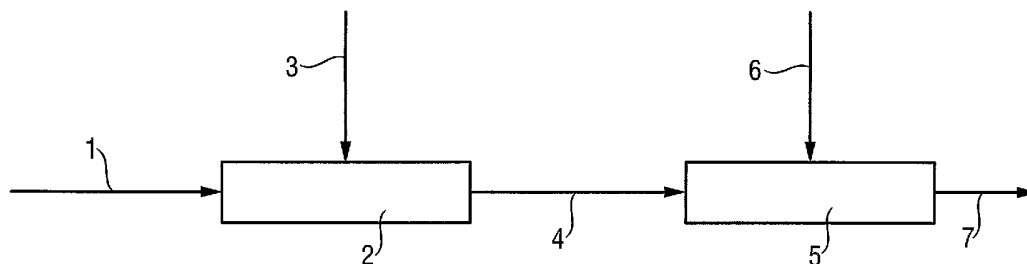
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PULTRUSION METHOD AND AN ARTICLE PRODUCED BY SAID METHOD

(54) Bezeichnung: PULTRUSIONSVERFAHREN UND DAMIT HERGESTELLTE ARTIKEL



(57) Abstract: The invention relates to a pultrusion method consisting in producing a first strand of first thermoplastic mouldable material which is multifilament-reinforced and coated with a layer of second thermoplastic mouldable material. The first thermoplastic mouldable material contains a catalyst for catalysing the formation of covalent liaisons between a thermoplastic polymer and the multifilament surface and, if necessary another additive which has no detrimental influence on the catalyst activity, the second thermoplastic mouldable material containing additives.

(57) Zusammenfassung: Pultrusionsverfahren und damit hergestellte Artikel Beschrieben wird ein Pultrusionsverfahren, bei dem ein Strang aus multifilamentverstärktem ersten thermoplastischen Formmasse hergestellt wird, die von einer Schicht aus einer zweiten thermoplastischen Formmasse umhüllt ist. Dabei enthält die erste Formmasse einen Katalysator, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche der Multifilamente katalysiert und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, welche die Aktivität des Katalysators nicht nachteilig beeinflussen, und die zweite thermoplastische Formmasse enthält Zusatzstoffe.

WO 2004/096528 A1



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

Pultrusionsverfahren und damit hergestellte Artikel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pultrusionsverfahren, mit dem Stäbe mit verbesserter Faser-Kunststoff-Haftung hergestellt werden können, sowie die damit hergestellten Produkte.

Es ist bekannt, thermoplastische Kunststoffe mit Zusätzen, wie Verstärkungsmitteln, Füllstoffen und/oder Schlagzähmodifikatoren zu kombinieren, um deren mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit oder Schlagzähigkeit, zu verbessern oder um deren Preis zu verringern.

Der Einfluss von Verstärkungsmitteln auf die Eigenschaften der Formmasse wird durch deren Anbindung an die Kunststoffmatrix beeinflusst. Oft sind daher manche Verstärkungsmittel nicht für alle Kunststoffe geeignet, oder sie werden mit Schichten versehen, die eine verbesserte Anbindung an die Kunststoffmatrix bewirken.

Dabei werden die Verstärkungsfasern mit Schichten überzogen, und diese werden nach Trocknung der Schlichte in das geschmolzene Polymer eingearbeitet. Häufig wird zusätzlich zur Schlichte noch ein Haftvermittler eingesetzt, der die Haftung zwischen der Grenzfläche des Verstärkungsmittels und der Polymermatrix verbessern soll. Diese Vorgehensweise ist jedoch oft nicht ausreichend.

Nachteilig bei der Verwendung von Schichten oder Haftvermittlern bei der Herstellung von verstärkten Formmassen ist eine häufig noch nicht genügende Verbindung von Polymermatrix mit dem Verstärkungsmittel. Wünschenswert ist eine möglichst gute Verbindung zwischen diesen Komponenten der Formmasse.

Die Herstellung von langfaserverstärkten Thermoplaststäben mittels Pultrusion ist an sich bekannt. Damit lassen sich Granulate oder Formmassen aus thermoplastischen Kunststoffen herstellen.

In der WO-A-99/65,661 entsprechend US-A-6,090,319 wird vorgeschlagen, mittels Pultrusionsverfahren Stäbe herzustellen, die eine Hülle eines weiteren Kunststoffes aufweisen.

5 Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten WO-A-03/74,612 sind thermoplastische Formmassen und daraus hergestellte Formkörper bekannt, die neben ausgewählten Zusatzstoffen auch einen Katalysator enthalten, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert. In der Beschreibung ist ausgeführt, dass daraus langfaser-
10 verstärkte Formmassen hergestellt werden können, die mit einem anderen Material, beispielsweise einem thermoplastischen Polymeren, ummantelt werden können.

Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung von Langfaser verstärkten Thermoplaststäben mit
15 einer verbesserten Anbindung des Thermoplasten an die Verstärkungsfaser.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung von stab- oder pelletförmigen Halbzeugen, die einen Langfaser verstärkten Thermoplastkern aufweisen, in dem sich ein Katalysator für die verbesserte
20 Anbindung des Thermoplasten an die Verstärkungsfaser befindet, ohne dass dort Zusätze anzutreffen sind, welche die Aktivität des Katalysators negativ beeinflussen können. Derartige Zusätze finden sich in der Hülle um den Thermoplastkern.

Die verbesserte Anbindung der Verstärkungsfaser an die Kunststoffmatrix äußert
25 sich in einer erhöhten Grenzflächenhaftung und in verbesserten mechanischen Eigenschaften des Halbzeuges sowie der daraus hergestellten Formkörper.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung dieser Halbzeuge oder Formmassen.
30

Diese Aufgaben werden durch das nachstehend beschriebene Verfahren und die daraus hergestellten Produkte gelöst.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung langfaserverstärkter Formmassen umfassend die Schritte:

- 5 a) Führen mindestens eines Multifilamentstranges von unter Zugspannung stehenden Multifilamenten über eine Oberfläche, so dass sich die Multifilamente in dem mindestens einen Strang aufspreizen und sich ein geöffneter Multifilamentstrang ausbildet,
- b) Einbringen des unter Zugspannung stehenden und geöffneten Multifilamentstranges in ein erstes Imprägnierwerkzeug,
- 10 c) Einleiten einer ersten thermoplastischen Formmasse in das erste Imprägnierwerkzeug, wobei die erste thermoplastische Formmasse mindestens ein thermoplastisches Polymer, mindestens einen Katalysator, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche der Multifilamente katalysiert, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, welche die
- 15 Aktivität des Katalysators nicht nachteilig beeinflussen,
- d) Imprägnieren des mindestens einen geöffneten Multifilamentstranges mit der plastifizierten ersten thermoplastischen Formmasse,
- e) Abziehen des ausgebildeten faserverstärkten Stranges aus dem ersten Imprägnierwerkzeug,
- 20 f) Einführen des faserverstärkten Stranges in ein zweites Werkzeug,
- g) Einleiten einer zweiten thermoplastischen Formmasse, die sich von der ersten thermoplastischen Formmasse unterscheidet und die mindestens ein thermoplastisches Polymeres sowie Zusatzstoffe enthält, in das zweite Werkzeug,
- 25 h) Umhüllen des faserverstärkten Stranges mit der plastifizierten zweiten thermoplastischen Formmasse im zweiten Werkzeug,
- i) Abziehen des mit einer Hülle aus der zweiten thermoplastischen Formmasse versehenen faserverstärkten Stranges aus dem zweiten Werkzeug, und
- 30 j) gegebenenfalls Kühlen, Formen, Granulieren und/oder Konfektionieren des mit einer Hülle aus der zweiten thermoplastischen Formmasse versehenen faserverstärkten Stranges.

Bei dem ersten Imprägnierwerkzeug und der Zuführung des mindestens einen Stranges aus Multifilamenten handelt es sich um ein an sich bekanntes Pultrusionswerkzeug. Solche Werkzeuge sind beispielsweise in EP-A-579,047 oder in US RE 32,772 beschrieben.

5

In dieses Pultrusionswerkzeug werden Verstärkungsfasern in geöffnetem Zustand und unter Zugspannung stehend eingebracht, so dass die Imprägnierung mit der ersten thermoplastischen Formmasse erfolgen kann.

10 Bei den Verstärkungsfasern kann es sich um beliebige Multifilamentgarne aus unterschiedlichen Materialien handeln.

Beispiele dafür sind Rovings aus hochfesten Materialien. Vorzugsweise bestehen die Rovings aus Endlosfilamenten.

15

Als Multifilamente kommen vorteilhaft Mineralfasern, wie Glasfasern, Polymerfasern, insbesondere organische Hochmodulfasern, wie Aramidfasern, oder Metallfasern, wie Stahlfasern, oder Kohlenstofffasern in Frage.

20 Diese Fasern können modifiziert oder unmodifiziert sein, beispielsweise mit einer Schlichte versehen oder chemisch behandelt, um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern.

25 Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Zur Behandlung von Glasfasern dienen meist organische Silane, insbesondere Aminosilane. Im Einzelnen können beispielsweise als Aminosilane eingesetzt werden 3-Trimethoxysilyl-propylamin, N-(2-Aminoethyl)-3aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxy-silanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxy-silan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin.

30

Außerdem vorteilhaft verwendbar sind Schichten, die auf Polyurethanen basieren.

Vorzugsweise werden in das erste Imprägnierwerkzeug zwischen ein bis hundert geöffnete Multifilamentstränge eingebracht.

Die Öffnung der Multifilamentstränge erfolgt in an sich bekannter Weise, wie in der oben angegebenen WO-A-99/65,661 beschrieben.

Nach dem Einbringen des Multifilamentstranges in das erste Imprägnierwerkzeug wird dieses mit einer ersten thermoplastischen Formmasse imprägniert und es bildet sich ein langfaser-verstärkter Strang aus. Dieser wird aus dem ersten Imprägnierwerkzeug abgezogen. Durch das Abziehen wird im Zusammenspiel mit den Zuführvorrichtungen für die Multifilamentgarne in diesen eine Spannung erzeugt.

Der langfaser-verstärkte Strang wird nach dem Verlassen des ersten Imprägnierwerkzeuges in ein zweites Werkzeug eingeführt und dort mit einer zweiten thermoplastischen Formmasse umhüllt, wie das in der WO-A-99/65,661 beschrieben wurde.

Nach dem Abziehen des mit einer Hülle versehenen Langfaser verstärkten Stabes aus dem zweiten Werkzeug kann dieser in plastischem Zustand entweder aufgewickelt werden oder in Stäbe vorbestimmter Länge geschnitten werden.

Vorzugsweise wird der mit einer Hülle aus der zweiten thermoplastischen Formmasse versehene faserverstärkte Stab nach Verlassen des zweiten Werkzeugs gekühlt, geformt, in Pellets geschnitten und/oder konfektioniert.

Die erste thermoplastische Formmasse enthält mindestens ein thermoplastisches Polymer, mindestens einen Katalysator, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche der Multifilamente katalysiert, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, welche die Aktivität des Katalysators nicht nachteilig beeinflussen.

Der Anteil des thermoplastischen Polymeren in der ersten thermoplastischen Formmasse beträgt üblicherweise mindestens 60 Gew. %, vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der ersten thermoplastischen Formmasse.

5 Der Anteil des Katalysators in der ersten thermoplastischen Formmasse beträgt üblicherweise weniger als 1,0 Gew. % vorzugsweise 0,00001 bis 1,0 Gew. % und insbesondere 0,001 bis 0,5 Gew. %, bezogen auf das Gewicht der ersten thermoplastischen Formmasse.

10 Der Anteil der gegebenenfalls anwesenden Zusatzstoffe in der ersten thermoplastischen Formmasse beträgt üblicherweise bis zu 40 Gew. % vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 10 Gew. %, bezogen auf das Gewicht der ersten thermoplastischen Formmasse.

15 Bei den in der ersten thermoplastischen Formmasse gegebenenfalls anwesenden Zusatzstoffen kann es sich um beliebige Stoffe handeln, die bei der Verarbeitung des pultrudierten Halbzeugs förderlich sein können und/oder dem späteren Endprodukt eine gewünschte Eigenschaft verleihen. Die Zusatzstoffe sind allerdings so auszuwählen, dass deren Anwesenheit die Aktivität des
20 Katalysators nicht negativ beeinflusst.

Beispiele für Zusatzstoffe sind weiter unten bei der Beschreibung der zweiten thermoplastischen Formmasse aufgeführt. Es können auch Mischungen von Zusatzstoffen eingesetzt werden.

25 Besonders bevorzugt als erste thermoplastische Formmasse werden Zusammensetzungen, die neben thermoplastischem Polymer, Katalysator und gegebenenfalls Haftvermittlern und/oder gegebenenfalls Stabilisatoren, insbesondere Antioxidantien und/oder gegebenenfalls UV-Stabilisatoren und/oder
30 gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmitteln, wie Wachse, und/oder gegebenenfalls Nukleierungsmitteln als Zusatzstoffe enthalten, deren Anwesenheit die Aktivität des eingesetzten Katalysators nicht nachteilig beeinflusst.

Beispiele für Antioxidantien sind sterisch gehinderte Phenolverbindungen.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind Benzotriazolderivate und Benzophenonderivate.

5 Vorzugsweise besteht die erste thermoplastische Formmasse im wesentlichen aus thermoplastischem Polymeren, aus Katalysator und gegebenenfalls aus Antioxidans.

10 Ganz besonders bevorzugt als erste thermoplastische Formmasse werden Zusammensetzungen, die neben dem thermoplastischem Polymer nur noch aus mindestens einem Katalysator und mindestens einem Antioxidans bestehen.

Die Anteile von Katalysator betragen dabei vorzugsweise 0,00001 bis 0,5 Gew. %, und die Anteile des Antioxidans betragen dabei vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew. %, bezogen auf den Anteil der ersten thermoplastischen Formmasse.

15 Durch die Auswahl der Bestandteile der ersten Formmasse ist sicherzustellen, dass diese keine Bestandteile aufweist, welche die Aktivität des Katalysators negativ beeinflusst. Die Auswahlkriterien dafür kann der Fachmann durch Routineversuche ermitteln.

20 Zur Feststellung eines negativen Einflusses eines Zusatzstoffes auf die Aktivität des Katalysators können Experimente dienen, in denen die selben resultierenden Mengen des betreffenden Zusatzstoffes, d.h. die selben Mengen des Zusatzstoffes im endgültigen Formkörper, einmal der ersten thermoplastischen Formmasse und
25 einmal der zweiten thermoplastischen Formmasse zugegeben werden. Ein negativer Einfluss auf die Aktivität des Katalysators (in der ersten Formmasse) liegt dann vor, wenn bei gleichen Zugabemengen des Katalysators die mittels des beschriebenen Verfahrens hergestellten und den Zusatzstoff in der ersten thermoplastischen Formmasse aufweisenden Pellets oder die daraus hergestellten
30 Formkörper, z.B. Stäbe, geringere mechanische Kennwerte aufweisen als die entsprechenden Pellets oder Formkörper, die den Zusatzstoff in der zweiten thermoplastischen Formmasse aufweisen. Der Fachmann würde dies z.B. dadurch festzustellen versuchen, indem er die Zugfestigkeiten oder Bruchdehnungen von

durch Spritzguss aus den miteinander zu vergleichenden Pellets hergestellten Normkörpern ermittelt. Liegt mindestens einer der mechanischen Kennwerte der ersten Gruppe von Normkörpern (abgeleitet von Pellets, die den Zusatzstoff in der ersten thermoplastischen Formmasse enthalten) deutlich, z.B. 10 %, unter dem
5 entsprechenden mechanischen Kennwert der zweiten Gruppe von Normkörpern (abgeleitet von Pellets, die den Zusatzstoff in der zweiten thermoplastischen Formmasse enthalten), so kann daraus geschlossen werden, dass der Zusatzstoff die Aktivität des Katalysators negativ beeinflusst hat.

10 Die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche der Multifilamente erfolgt in der Regel bereits im ersten Imprägnierwerkzeug und/oder bei der Weiterverarbeitung des pultrudierten Halbzeugs.

15 Besonders bevorzugt sind erste thermoplastische Formmassen aus Polyoxymethylenhomo- oder Copolymer.

Der Anteil der Multifilamente der das erste Imprägnierwerkzeug verlassenden Stranges beträgt in der Regel bis 80 Gew. %, vorzugsweise 10 bis 80 Gew. %, bezogen auf das Gewicht dieses Stranges.
20

Als Katalysatoren, die in der ersten thermoplastischen Formmasse eingesetzt werden können, eignen sich prinzipiell alle Verbindungen, die eine chemische Reaktion katalysieren, bei der sich kovalente Bindungen zwischen dem
25 Matrixpolymeren und dem Material der Multifilamente ausbilden. Dabei kann es sich sowohl um die Umsetzung von reaktiven Gruppen des Matrixpolymeren mit reaktiven Gruppen auf der Oberfläche der Multifilamente handeln. Es kann sich aber auch um chemische Reaktionen handeln, bei denen zwischen eingesetzten Haftvermittlern und Polymermatrix und/oder Oberfläche der Multifilaments
30 kovalente Bindungen ausgebildet werden oder bei denen sich kovalente Bindungen zwischen zwei Teilen eines Haftvermittlers ausbilden, von denen das eine Teil mit dem Matrixpolymeren und das andere Teil mit der Oberfläche des Multifilaments Zusatzstoffes verträglich ist.

Beispiele für erfindungsgemäß katalysierte Reaktionen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Matrixpolymeren und der Oberfläche der Multifilamente sind alle Reaktionen, bei denen sich zwischen gleichen oder unterschiedlichen reaktiven Gruppen kovalente Bindungen ausbilden.

Beispiele für reaktive Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol-, Mercaptan-, Amin-, Ester-, Amid-, Anhydrid-, Carboxyl-, Carbonat-, Sulfonsäure-, Epoxid-, Urethan-, Thiourethan-, Isocyanat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biureth-, Lacton-, Lactam-, Oxazolidin-, Carbodiimidgruppen und Halogenatome.

Beispiele für chemische Reaktionen sind Reaktionen zwischen gleichen reaktiven Gruppen, wie Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen; oder Reaktionen zwischen unterschiedlichen reaktiven Gruppen, wie Ester-, Amid- oder Urethanbildung oder Ausbildungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren kommen vorzugsweise Verbindungen in Frage, die Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen katalysieren oder welche die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysieren.

Vorteilhaft werden Lewis-Säuren eingesetzt, die besonders bevorzugt keine Brönsted-Säuren sind.

Diese Katalysatoren werden erfindungsgemäß üblicherweise in Mengen von 0,00001 bis 1,0 Gew. %, vorteilhaft von 0,0005 bis 0,5 Gew. % und besonders vorteilhaft von 0,0007 bis 0,01 Gew. %, insbesondere von 0,0007 bis 0,005 Gew. %, bezogen auf die erste thermoplastische Formmasse, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Katalysatoren sind MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , PX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , $[R_4N]^+ A^q$, $[R_4P]^+ A^q$, wobei X ein Halogenatom, also I, Br, Cl, F und/der eine Gruppe -O-R oder -R sein kann, wobei

R Alkyl oder Aryl bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und A ein q-wertiges Anion ist, beispielsweise Halogenid, Sulfat oder Carboxylat.

Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden.

5 Weitere, besonders vorteilhafte Katalysatoren werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.

10 Als Titanate oder Zirconate besonders vorteilhaft eingesetzt werden können Tetraalkyltitanate und -zirconate mit gleichen oder unterschiedlichen Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorteilhaft 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatomen.

15 Besonders vorteilhaft einsetzbar sind Titantetrabutoxid, Zircontetrabutoxid, Tetrapentyltitanat, Tetrapentylzirconat, Tetrahexyltitanat, Tetrahexylzirconat, Tetraisobutyltitanat, Tetraisobutylzirconat, Tetra-tert.butyltitanat, Tetra-tert.butylzirconat, Triethyl-tert.butyltitanat oder Triethyl-tert.-butylzirconat.

20 Bevorzugt einsetzbare Phosphoniumsalze tragen als mindestens einen Arylrest, vorteilhaft mindestens einen Phenylrest, wie zum Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylphosphoniumbromid.

25 Besonders bevorzugt werden Phosphoniumsalze verwendet, die sowohl aromatische als auch aliphatische Reste enthalten, insbesondere drei Arylreste, beispielsweise Phenylreste. Beispiele für diese letztgenannte Gruppe sind Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumbromid.

30 Die Ausführungen zu den Phosphoniumsalzen gelten sinngemäß auch für Ammoniumsalze.

Als besonders vorteilhaft Phosphan findet Triphenylphosphan $P(C_6H_5)_3$ Verwendung.

Als thermoplastische Polymere werden im Sinne der Erfindung grundsätzlich alle bekannten, synthetischen, natürlichen und modifizierten natürlichen Polymere verstanden, die sich durch Schmelzextrusion verarbeiten lassen. Diese thermoplastischen Polymeren werden in der ersten und der zweiten thermoplastischen Formmasse eingesetzt.

Beispielhaft seien genannt:

10 Polylactone, wie Poly(pivalolacton) oder Poly(caprolacton);

Polyurethane, wie die Polymerisationsprodukte der Diisocyanate wie zum Beispiel 1,5-Naphthalin-diisocyanat; p-Phenylen-diisocyanat, m-Phenylen-diisocyanat, 2,4-Toluyl-diisocyanat, 2,6-Toluylene-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyl-diisocyanat, 4,4'-Diphenylisopropyliden-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyl-diisocyanat, Dianisidin-diisocyanat, Toluidin-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,6-Hexamethylene-diisocyanat und 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat mit Polyestern abgeleitet von langkettigen Diolen, wie Poly(tetramethylen-adipat), Poly(ethylen-adipat), Poly(1,4-butylen-adipat), Poly(ethylen-succinat), Poly(2,3-butylen-succinat), Polyether diole und/oder einem oder mehreren Diolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder mit Polyetherdiolen abgeleitet von einem oder mehreren Diolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und/oder Tetraethylenglykol; Polycarbonate, wie Poly-[methan-bis(4-phenyl) carbonat], Poly-[1,1-ether-bis (4-phenyl)-carbonat], Poly-[diphenylmethan-bis(4-phenyl)-carbonat] und Poly-[1,1-cyclohexan-bis(4-phenyl) carbonat];

30 Polysulfone, wie das Reaktionsprodukt des Natriumsalzes des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylethers mit 4,4'-Dichlorodiphenylsulfon;

Polyether, Polyketone und Polyetherketone, wie Polymerisationsprodukte des Hydrochinons, des 4,4'-Dihydroxybiphenyls, des 4,4'-Dihydroxy-benzophenons oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons mit dihalogenierten, insbesondere difluorierten oder dichlorierten aromatischen Verbindungen vom Typ 4,4'-Di-halodiphenylsulfon, 4,4'-Di-halo-dibenzophenon, Bis-4,4'-di-halobenzoyl-benzol und 4,4'-Di-halo-biphenyl; Polyamide, wie Poly-(4-amino-butanoat), Poly-(hexamethylen-adipamid), Poly-(6--aminohexanoat), Poly-(m-xylylen-adipamid), Poly-(p-xylylen-sebacamid), Poly-(2,2,2-trimethylhexamethylen-terephthalamid), Poly-(metaphenylen-isophthalamid) (NOMEX) und Poly-(p-phenylen-terephthalamid) (KEVLAR);

Polyester, wie Poly-(ethylen-1,5-naphthalat), Poly-(1,4-cyclohexandimethylen-terephthalat), Poly-(ethylen-oxybenzoat) (A-TELL), Poly-(para-hydroxybenzoat) (EKONOL), Poly-(1,4-cyclohexyliden-dimethylen-terephthalat) (KODEL), Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat;

Poly(arylenoxide), wie Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) und Poly-(2,6-diphenyl-1,4phenylenoxid);

Flüssigkristalline Polymere, wie die Polykondensationsprodukte aus der Gruppe der Monomeren, die besteht aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalin-dicarbonsäure, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 4-Aminophenol;

Poly-(arylensulfide), wie Poly-(phenylensulfid), Poly-(phenylen-sulfid-keton) und Poly(phenylen-sulfid-sulfon);

Polyetherimide;

Polyoxymethylen-Homo- oder Copolymere;

Vinyl Polymere und ihre Copolymere, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid; Polyvinylbutyral, Polyvinylidenchlorid und Ethylen-vinylacetat-Copolymere;

Polyacrylderivate, wie Polyacrylat sowie Polymethacrylat und deren Copolymere sowie Derivate, wie Ester, beispielsweise Polyethylacrylat, Poly-(n-butylacrylat), Poly-(methylemethacrylat), Poly-(ethylemethacrylat), Poly(n-butylemethacrylat), Poly(n-propylemethacrylat), Polyacrylnitril, wasserunlösliche Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, wasserunlösliche Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymere, Acrylnitril-Copolymere, Methylemethacrylat-Styrol-Copolymere, Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere und Acryl-Butadien-Styrol Copolymere;

Polyolefine, wie Poly(ethylen), z.B. Low Density Poly(ethylen) (LDPE); Linear Low Density Poly(ethylen) (LLDPE) oder High Density Poly(ethylen) (HDPE); Poly(propylen), chloriertes Poly(ethylen), z.B. chloriertes Low Density Poly(ethylen); Poly(4-methyl-1-penten), und Poly(styrol);

Wasserunlösliche Ionomere; Poly(epichlorhydrin);

Furan Polymere, wie Poly(furan);

Zelluloseester, wie Zelluloseacetat, Zelluloseacetat-butyrat und Zellulosepropionat; Silicone, wie Poly-(dimethyl-siloxan) und Poly(dimethyl siloxan-co-phenylmethyl-siloxan);

Protein Thermoplasten;

sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

Thermoplastische Polymere im Sinne der Erfindung umfassen auch thermoplastische Elastomere, die sich beispielsweise von einem oder mehreren der folgenden Polymere ableiten:

Polyurethan-Elastomere, Fluorelastomere, Polyesterelastomere, Polyvinylchlorid, thermoplastische Butadien/Acrylnitril Elastomere, thermoplastisches Poly(butadien), thermoplastisches Poly(isobutylen), Ethylen-propylen-Copolymere, thermoplastische

Ethylen-propylen-dien Terpolymere, thermoplastische sulfonierte Ethylen-Propylen-Dien Terpolymere, Poly(chloropren), thermoplastisches Poly(2,3-dimethylbutadien), thermoplastisches Poly(butadien-pentadien), chlorsulfoniertes Poly-(ethylen), Blockcopolymere, aufgebaut aus Segmenten amorpher oder (teil)kristalliner Blöcke, wie Poly(styrol), Poly(vinyltoluol), Poly(t-butylstyrol), und Polyester, und elastomerer Blöcke wie Poly(butadien), Poly(isopren), Ethylen-Propylen Copolymere, Ethylen-Butylen-Copolymere, Ethylen-Isopren-Copolymere und deren hydrierte Abkömmlinge, wie zum Beispiel SEBS, SEPS, SEEPS, und auch hydrierte Ethylen-Isopren-Copolymere mit erhöhtem Anteil an 1,2-verknüpftem Isopren, Polyether, Styrol-Polymere, wie ASA (Arylnitril-Styrol-Acrylester), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat / ABS) und ähnliche, wie zum Beispiel die von Kraton Polymers unter dem Handelsnamen KRATONO vertriebenen Produkte, sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

Es können auch vorteilhaft Blockcopolymere eingesetzt werden, die Blöcke mit funktionellen Gruppen enthalten, die mit den Zusatzstoffen reagieren können.

Ebenso vorteilhaft einsetzbar als Matrixpolymer oder insbesondere als Zusatz zum Matrixpolymer sind Pfropf-Copolymere, bei denen sich funktionelle Gruppen, die eine der oben erwähnten Reaktionen, wie Umesterungsreaktionen, eingehen in einer Seitenkette befinden; insbesondere sind dies modifizierte Polyolefine, insbesondere modifiziertes Polyethylen oder modifiziertes Polypropylen. Das modifizierte Polyolefin enthält vorzugsweise mindestens eine der folgenden Gruppen: Carboxyl-, Carboxylanhydrid-, Metallcarboxylat-, Carboxylester-, Imino-, Amino- oder Epoxygruppe mit vorteilhaft 1 bis 50 Gew. %.

Beispiele für derartige, funktionelle Gruppen aufweisende Polyolefin-Kunststoffe umfassen modifizierte Polyolefin-Copolymere oder gepfropfte Copolymere, die hergestellt werden, indem chemisch folgende beispielhaft aufgeführte Verbindungen, wie Maleinsäureanhydrid, Zitronensäureanhydrid, N-Phenylmaleimid, N-Cyclohexylmaleinimid, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat,

Glycidylvinylbenzoat, N-[4-(2,3-epoxpropoxy)-3,5-dimethylbenzyl]-acrylamid (AXE), Alkyl(meth)acrylate auf Polyolefine, wie Polypropylen, Polyethylen oder Ethylen/Propylen-Copolymere, oder auf Polyamid gepfropft werden. Das modifizierte Polymer ist im Polymerisationsgrad nicht beschränkt, es kann auch ein Oligomer sein.

Besonders bevorzugte modifizierte Polyolefine sind Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen, Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polypropylen, Maleinsäureanhydrid-modifiziertes Polyethylen/Polypropylen-Copolymer, Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polyethylen, Glycidylmethacrylat-modifiziertes Polypropylen, AXE-modifiziertes Polyethylen, AXE-modifiziertes Polypropylen und Polyamid gepfropfte Polyolefine.

Ganz besonders vorteilhaft einsetzbar sind Polymere, die durch Umesterungsreaktionen, Umamidierungsreaktionen oder Umurethanisierungsreaktionen erhältlich sind, oder deren wiederkehrende Einheit mindestens eine Gruppe enthält, die eine derartige Reaktion oder eine ähnliche Reaktion eingehen kann.

Die besonders vorteilhaft einsetzbaren thermoplastischen Polymere, die funktionelle Gruppen enthalten, die Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen eingehen können, lassen sich vorteilhaft in Mischung mit Polymeren einsetzen, die keine funktionellen Gruppen enthalten, die keine derartigen Reaktionen eingehen können, so dass deren Anbindung an die Multifilamente verbessert wird.

Vorteilhaft einsetzbar zur Herstellung von langfaser-verstärkten thermoplastischen Kunststoffstrukturen unter Verwendung von Polypropylen ist daher der Zusatz mindestens eines modifizierten Polyolefins und/oder Polyamides zu dem zu verwendenden Polypropylen.

Ganz besonders vorteilhaft zu verwendende thermoplastische Polymere sind, Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Polyarylsulfide und Polyacetale, Polyolefine, insbesondere in Kombination mit modifizierten Polyolefinen.

Der Katalysator bzw. das Katalysatorgemisch und die gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffe können in den thermoplastischen Kunststoff der ersten thermoplastischen Formmasse mit an sich bekannten Verfahren eingearbeitet werden, beispielsweise mittels eines Extruders oder Kneters. Dieser ist vorzugsweise dem ersten Imprägnierwerkzeug vorgeschaltet oder es kommen Pellets aus bereits vorgebildeten thermoplastischen Formmassen zum Einsatz.

Die zweite thermoplastische Formmasse unterscheidet sich von der ersten thermoplastischen Formmasse. Im allgemeinen weist die zweite thermoplastische Formmasse keinen Katalysator auf, der aber in der ersten thermoplastischen Formmasse vorhanden sein muss.

Die zweite thermoplastische Formmasse kann ausschließlich aus thermoplastischem Kunststoff oder einem Gemisch thermoplastischer Kunststoffe bestehen, enthält aber mindestens einen Zusatzstoff.

Dabei kann es sich um beliebige Zusatzstoffe handeln, die bei der Verarbeitung des pultrudierten Halbzeugs förderlich sein können und/oder dem späteren Endprodukt eine gewünschte Eigenschaft verleihen.

Beispiele für Zusatzstoffe sind mineralische Füllstoffe, Farbmittel, Antistatika, Gleitmittel, tribologische Hilfsmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Säurefänger, Haftvermittler, Entformungshilfen, Nukleierungsmittel, ultrahochmolekulares Polyethylen oder Schlagzähmodifikatoren, insbesondere Elastomere. Es können auch Mischungen von Zusatzstoffen eingesetzt werden.

Beispiele für mineralische Füllstoffe sind Kreide, Calciumcarbonat, Glaskugeln, hohle Glaskugeln, Talkum, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid und/oder Graphit.

Beispiele für Antioxidantien sind sterisch gehinderte Phenolverbindungen.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind Benzotriazolderivate und Benzophenonderivate.

Beispiele für leitfähigkeitsvermittelnde Zusätze bzw. Antistatika sind Ruße, insbesondere Leitfähigkeitsruße, oder Metallpulver.

Ein Beispiel für Nukleierungsmittel ist Talk.

5

Beispiele für Farbmittel sind anorganische Pigmente, zum Beispiel Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau, oder organische Pigmente und Farbstoffe, wie Phthalocyanine, Anthrachinone

10 Beispiele für Gleitmittel sind Seifen und Ester, beispielsweise Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester; Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- α -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen.

15 Durch die Abwesenheit störender Zusatzstoffe im Kern des pultrudierten Stabes werden negative Auswirkungen auf die Aktivität des sich im Kern befindenden Katalysators ausgeschlossen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden in der zweiten thermoplastischen Formmasse Zusatzstoffe eingesetzt, die in der Polymermatrix in einer separaten Phase vorliegen.

25 Besonders bevorzugt werden diese Zusatzstoffe zusammen mit einem Katalysator eingesetzt, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, so dass dessen Oberfläche durch eine chemische Reaktion mit der Polymermatrix kovalent verbunden werden kann.

30 Bei den Zusatzstoffen kann es sich um typische Verstärkungsstoffe, wie Fasern, Bändchen, Folien oder Faser-Flächengebilde handeln, oder um typische Füllstoffe, die hauptsächlich aus wirtschaftlich Gründen eingesetzt werden, beispielsweise um mineralische Füllstoffe, aber auch um Füllstoffe, die eingesetzt werden, um der

Zusammensetzung eine gewünschte Eigenschaft zu verleihen, beispielsweise um eine Verstärkungswirkung zu erzielen, sowie um Schlagzähmodifikatoren.

5 Vorteilhaft sind diese Zusätze mit einer Schlichte versehen oder wurden oberflächenbehandelt, um die Anbindung an die Kunststoffmatrix zu verbessern.

Die Zusatzstoffe können in den thermoplastischen Kunststoff der zweiten thermoplastischen Formmasse mit an sich bekannten Verfahren eingearbeitet werden, beispielsweise mittels eines Extruders oder Kneters. Dieser ist
10 vorzugsweise dem zweiten Imprägnierwerkzeug vorgeschaltet oder es kommen Pellets aus bereits vorgebildeten thermoplastischen Formmassen zum Einsatz.

Besonders bevorzugt in der zweiten thermoplastischen Formmasse eingesetzte Zusatzstoffe sind Schlagzähmodifikatoren. Durch die bevorzugt in der zweiten
15 thermoplastischen Formmasse eingesetzten Katalysatoren wird außerdem die Verträglichkeit und die Dispergierfähigkeit der Schlagzähmodifikatoren in der Polymermatrix verbessert, was in höheren Schlagzähigkeiten resultiert.

Dies geschieht indem "in-situ", also während des Schmelzknetvorgangs, eine
20 Kopplungsreaktionen zwischen dem thermoplastischen Polymeren und verfügbaren Funktionalitäten des Schlagzähmodifikators katalytisch begünstigt wird und damit sozusagen ein Blockcopolymer entsteht, das als Verträglichkeitsmacher über die Phasengrenzfläche hinweg die thermodynamische Mischbarkeit und damit die Verträglichkeit innerhalb der Mischung verbessert.

25 Als Schlagzähmodifikator vorzugsweise einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfcopopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer
30 harten Pfcophülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur).

Die erfindungsgemäß eingesetzte zweite thermoplastische Formmasse kann Zusatzstoffe in Mengen von üblicherweise bis zu 40 Gew. % einzeln oder als

Gemisch, bezogen auf das Gewicht der zweiten thermoplastischen Formmasse, enthalten.

5 Der Anteil des/der thermoplastischen Polymeren in der zweiten thermoplastischen Formmasse beträgt üblicherweise 40 bis 99,9 Gew. %, vorzugsweise 60 bis 99 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten thermoplastischen Formmasse.

10 Vorzugsweise beträgt der Anteil der Zusatzstoffe in der zweiten thermoplastischen Formmasse 0,1 bis 60, vorzugsweise 1,0 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten thermoplastischen Formmasse.

15 Die Erfindung betrifft auch die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen pultudierten umhüllten Stränge, bei denen die erste thermoplastische Formmasse im wesentlichen aus thermoplastischem Polymer, Katalysator, gegebenenfalls Haftvermittler, gegebenenfalls Antioxidantien und/oder gegebenenfalls UV-Stabilisatoren besteht, und wobei die zweite thermoplastische Formmasse Zusatzstoffe enthält.

20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen umhüllten Stränge lassen sich als Halbzeuge für die Herstellung von faserverstärkten Formteilen einsetzen. Die Einsatzgebiete der Endprodukte sind vielfältig und betreffen beispielsweise Bauteile für Fahrzeuganwendungen, beispielsweise für Automobile, Bauteile für Haushaltsgeräte oder Bauteile für Sportgeräte.

25 Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Figur 1 als Blockfließschema dargestellt.

30 Ein Multifilamentstrang (1) sowie die erste thermoplastische Formmasse (3) werden dem ersten Werkzeug (2) zugeführt und dort zu einem faserverstärkten Strang (4) verarbeitet. Dieser verlässt das erste Werkzeug (2) und wird einem zweiten Werkzeug (5) zugeführt und in diesem mit einer zweiten thermoplastischen Formmasse (6) zur Herstellung des Endproduktes (7) ummantelt.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

5 Als Basismaterial wurde für die Versuche 1 bis 2 Polyoxymethylen (POM) der Firma Ticona GmbH eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden entsprechend der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Zusammensetzungen eine Mischung enthaltend Nukleierungsmittel, Antioxidans und Entformungshilfe eingesetzt. Als Katalysator wurde Ethyl-triphenyl-phosphonium-bromid eingesetzt.

10 Versuch 1 ist ein Vergleichsbeispiel. Versuch 2 ist ein Beispiel gemäß der Erfindung.

Beispiel 1 ist eine einstufige Pultrusion. Beispiel 2 ist eine zweistufige Pultrusion, die in einer in Figur 1 skizzierten Anordnung zweier Werkzeuge durchgeführt wurde und bei der die den Katalysator störenden Komponenten „Tribologischer Zusatzstoff“ und „Ruß“ räumlich und zeitlich getrennt erst in dem zweiten Werkzeug Anwendung finden.

20 Die einzelnen den jeweiligen Werkzeugen zugeführten Dosierungen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen. Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

F_{w1} = Anteil des dem Werkzeug 1 zugeführten Multifilamentstranges in Gew. %, bezogen auf das Gewicht des dieses Werkzeug verlassenden pultrudierten Stanges.

25 G_{w1} = Anteil der dem Werkzeug 1 zugeführten ersten thermoplastischen Formmasse in Gew. %, bezogen auf das Gewicht des dieses Werkzeug verlassenden pultrudierten Stanges.

30 F_{w2} = Anteil des dem Werkzeug 2 zugeführten pultrudierten Stranges in Gew. %, bezogen auf das Gewicht des dieses Werkzeug verlassenden umhüllten pultrudierten Stanges.

G_{w2} = Anteil der dem Werkzeug 2 zugeführten zweiten thermoplastischen Formmasse in Gew. %, bezogen auf das Gewicht des dieses Werkzeug verlassenden umhüllten pultrudierten Stanges.

- 5 Die die erste bzw. zweite thermoplastische Formmasse bildenden Gemengebestandteile wurden vermengt, anschließend in einem Doppelwellenextruder aufgeschmolzen, homogenisiert, als Strang abgezogen und granuliert. Dieses Granulat wiederum wurde dann auf die in der Figur 1 skizzierten Pultrusionsanlage hier auf Werkzeug 1, bzw. Werkzeug 2 zugegeben und erneut in einem Extruder
10 aufgeschmolzen, homogenisiert und die Schmelze in die entsprechenden Werkzeuge zur Imprägnierung des Pultrusionsstranges gepresst.

Zur Prüfkörperherstellung wurden die geschnittenen Pultrusionsstränge durch Spritzguss zu Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend
15 aufgeführten Methoden charakterisiert:

Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt.

20 Charpy Kerbschlagzähigkeit und Schlagzähigkeit wurden nach ISO 176 im Schlagzugversuch ermittelt.

Die Mengen in der nachfolgenden Tabelle sind in Gewichtsprozent (Gew. %) angegeben. Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul sind in MPa, Bruchdehnung ist
25 in % und Schlagzähigkeiten sind in kJ/m^2 angegeben. Die Ermittlung der Kennwerte erfolgte entsprechend den in der Tabelle angegebenen DIN bzw. ISO Normen.

Die Tabelle enthält die Zusammensetzungen der Gemenge für Werkzeug 1 und Werkzeug 2 und die entsprechenden Prüfergebnisse.

30

Tabelle

Bestandteil / Eigenschaften	Methode	Einheit	1	2
F_{w1}		Gew.	25	40

		%		
Polyoxymethylen-Copolymer		Gew. %	90,7800	97,6759
Hilfsstoffe (Stabilisatoren, Wachse)		Gew. %	2,1467	2,3097
Tribologischer Zusatzstoff		Gew. %	6,6667	-
Ethyl-triphenyl-phosphonium- bromid		Gew. %	0,0067	0,0143
Zusatzstoff (Ruß)		Gew. %	0,4000	-
G _w 1		Gew. %	75	60
F _w 2		Gew. %	-	62,5
Polyoxymethylen-Copolymer		Gew. %	-	84,7936
Hilfsstoffe (Stabilisatoren, Wachse)		Gew. %	-	2,0051
Zusatzstoff (Gleitmittel)		Gew. %	-	12,4541
Ethyl-triphenyl-phosphonium- bromid		Gew. %	-	-
Zusatzstoff (Ruß)		Gew. %	-	0,7472
G _w 2		Gew. %	-	37,5
Fasergehalt	DIN ISO 3451-1	Gew. %	25	25
Zugfestigkeit	DIN ISO 527; 5 mm/min	MPa	121	132
Bruchdehnung	DIN ISO 527; 5 mm/min	%	1,9	2,3
Zug-E-Modul	DIN ISO 527; 1 mm/min	MPa	9,	8,7

Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	ISO 179	kJ/m^2	40,0	47,6
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	ISO 179	kJ/m^2	12,0	13,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung langfaserverstärkter Formmassen umfassend die Schritte:

- 5 a) Führen mindestens eines Multifilamentstranges von unter Zugspannung stehenden Multifilamenten über eine Oberfläche, so dass sich die Multifilamente in dem mindestens einen Strang aufspreizen und sich ein geöffneter Multifilamentstrang ausbildet,
- 10 b) Einbringen des unter Zugspannung stehenden und geöffneten Multifilamentstranges in ein erstes Imprägnierwerkzeug,
- c) Einleiten einer ersten thermoplastischen Formmasse in das erste Imprägnierwerkzeug, wobei die erste thermoplastische Formmasse mindestens ein thermoplastisches Polymer, mindestens einen Katalysator, der die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem
- 15 thermoplastischen Polymeren und der Oberfläche der Multifilamente katalysiert, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, welche die Aktivität des Katalysators nicht nachteilig beeinflussen,
- d) Imprägnieren des mindestens einen geöffneten Multifilamentstranges mit der plastifizierten ersten thermoplastischen Formmasse,
- 20 e) Abziehen des ausgebildeten faserverstärkten Stranges aus dem ersten Imprägnierwerkzeug,
- f) Einführen des faserverstärkten Stranges in ein zweites Werkzeug,
- g) Einleiten einer zweiten thermoplastischen Formmasse, die sich von der ersten thermoplastischen Formmasse unterscheidet und die mindestens
- 25 ein thermoplastisches Polymeres sowie Zusatzstoffe enthält, in das zweite Werkzeug,
- h) Umhüllen des faserverstärkten Stranges mit der plastifizierten zweiten thermoplastischen Formmasse im zweiten Werkzeug,
- i) Abziehen des mit einer Hülle aus der zweiten thermoplastischen
- 30 Formmasse versehenen faserverstärkten Stranges aus dem zweiten Werkzeug, und

- j) gegebenenfalls Kühlen, Formen, Granulieren und/oder Konfektionieren des mit einer Hülle aus der zweiten thermoplastischen Formmasse versehenen faserverstärkten Stranges.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in das erste Imprägnierwerkzeug mehrere, vorzugsweise ein bis hundert, geöffnete Multifilamentstränge eingebracht werden.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mit einer Hülle aus der zweiten thermoplastischen Formmasse versehene faserverstärkte Strang nach Verlassen des zweiten Werkzeugs gekühlt, geformt, in Pellets geschnitten und/oder konfektioniert wird.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste thermoplastische Formmasse im wesentlichen aus mindestens einem thermoplastischen Polymeren, aus mindestens einem Katalysator und gegebenenfalls aus mindestens einem Antioxidans besteht und dass der Anteil der Multifilamente 10 bis 80 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des das erste Imprägnierwerkzeug verlassenden faserverstärkten Stabes, beträgt.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in der ersten Formmasse ein Katalysator ist, der Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen katalysiert oder der die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysiert.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in der ersten Formmasse eine Lewis-Säure ist.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in der ersten Formmasse ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff in der zweiten Formmasse ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus mineralischen Füllstoffen, Farbmitteln, Antistatika, Gleitmitteln, tribologischen Hilfsmitteln, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Säurefängern, Haftvermittlern, Entformungshilfen, Nukleierungsmitteln, ultrahochmolekularem Polyethylen, Schlagzähmodifikatoren, insbesondere Elastomeren, oder deren Mischungen.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Formmasse Zusatzstoffe eingesetzt werden, die in der Polymermatrix in einer separaten Phase vorliegen.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer für die erste Formmasse und/oder die zweite Formmasse ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, insbesondere Polypropylen, Polyethylen oder modifiziertes Polyolefin; Polyacrylat, Polymethacrylat, durch Polymerisation von Estern und/oder Amiden der Acrylsäure oder Methacrylsäure erhältlichen Polymeren sowie deren Copolymeren, Polyamiden, Polyestern, Polycarbonat, Polyethern, Polythioethern, Polyacetalen, Polyphenylenoxiden, Polyarylsulfiden oder deren Mischungen.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in der ersten Formmasse ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Ethyltriphenylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Triphenylphosphan, n-Butyltitanat oder deren Mischungen.
12. Faserverstärkter und mit thermoplastischem Kunststoff umhüllter Strang aus einer ersten faserverstärkten thermoplastischen Formmasse, die mit einer zweiten thermoplastischen Formmasse umhüllt ist und die erhältlich ist nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die erste thermoplastische Formmasse im wesentlichen aus thermoplastischem Polymer, Katalysator, gegebenenfalls Haftvermittler, gegebenenfalls Antioxidantien und/oder

gegebenenfalls UV-Stabilisatoren besteht und wobei die zweite thermoplastische Formmasse Zusatzstoffe enthält.

- 5 13. Faserverstärktes Formteil erhältlich durch Formgebung des faserverstärkten und mit thermoplastischem Kunststoff umhüllten Stranges nach Anspruch 12 oder durch Formgebung von Granulat hergestellt durch Zerkleinern des faserverstärkten und mit thermoplastischem Kunststoff umhüllten Stranges nach Anspruch 12.
- 10 14. Verwendung der nach dem Verfahren nach Anspruch 1 erhältlichen umhüllten Stränge für die Herstellung von faserverstärkten Formteilen zum Einsatz als Bauteile für Fahrzeuganwendungen, für Haushaltsgeräte oder für Sportgeräte.

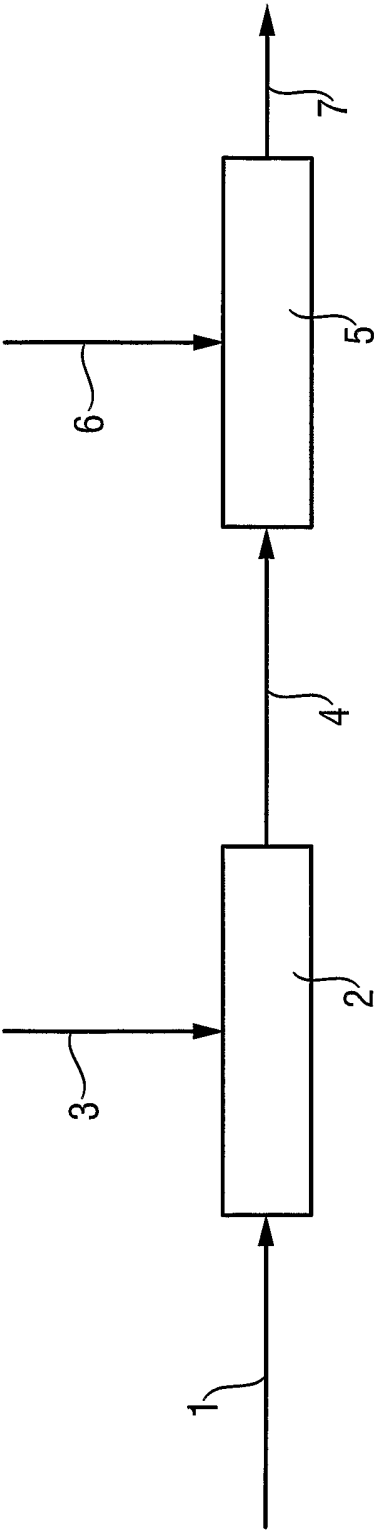


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C70/52 C08J5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B29C C08J B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 937 028 A (GLEMET MICHEL ET AL) 26 June 1990 (1990-06-26) column 2, line 6 - line 58 column 4, line 41 - line 46 column 3, line 55 - line 58; examples 1,4	1
A	GB 1 345 841 A (LIQUID NITROGEN PROCESSING) 6 February 1974 (1974-02-06) page 2, line 8 - line 13 page 2, line 57 - line 104	1
P,X	WO 03/074612 A (PAPKE NICOLAI ; TICONA GMBH (DE)) 12 September 2003 (2003-09-12) cited in the application the whole document	1,12,14
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2004

Date of mailing of the international search report

21/07/2004

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

Authorized officer

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95/28266 A (INST VERBUNDWERKSTOFFE GMBH ; LUTZ ANDREAS (DE)) 26 October 1995 (1995-10-26) page 2, line 23 - line 26 page 3, line 7 - line 11 page 5, line 1 - line 5 & EP 0 756 536 A (INST VERBUNDWERKSTOFFE GMBH) 5 February 1997 (1997-02-05) -----	1,12,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4937028	A	26-06-1990	FR 2630967 A1	10-11-1989
			AT 74057 T	15-04-1992
			CA 1334327 C	14-02-1995
			CN 1037679 A ,B	06-12-1989
			DE 68901061 D1	30-04-1992
			DK 224289 A	10-11-1989
			EP 0342080 A1	15-11-1989
			ES 2010958 A6	01-12-1989
			FI 892205 A ,B,	10-11-1989
			JP 1317751 A	22-12-1989
			JP 2954235 B2	27-09-1999
			KR 9501988 B1	08-03-1995
			PT 90494 A ,B	30-11-1989
GB 1345841	A	06-02-1974	DE 2223022 A1	14-12-1972
			JP 50033900 B	04-11-1975
			US 3766131 A	16-10-1973
WO 03074612	A	12-09-2003	DE 10209420 A1	18-09-2003
			WO 03074610 A1	12-09-2003
			WO 03074612 A1	12-09-2003
WO 9528266	A	26-10-1995	DE 4413501 A1	26-10-1995
			AT 170795 T	15-09-1998
			DE 59503528 D1	15-10-1998
			WO 9528266 A1	26-10-1995
			EP 0756536 A1	05-02-1997
			ES 2123248 T3	01-01-1999
			JP 9512495 T	16-12-1997
			US 5834056 A	10-11-1998
EP 0756536	A	05-02-1997	DE 4413501 A1	26-10-1995
			AT 170795 T	15-09-1998
			DE 59503528 D1	15-10-1998
			WO 9528266 A1	26-10-1995
			EP 0756536 A1	05-02-1997
			ES 2123248 T3	01-01-1999
			JP 9512495 T	16-12-1997
			US 5834056 A	10-11-1998

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004519

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C70/52 C08J5/04

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B29C C08J B29B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 937 028 A (GLEMET MICHEL ET AL) 26. Juni 1990 (1990-06-26) Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 58 Spalte 4, Zeile 41 - Zeile 46 Spalte 3, Zeile 55 - Zeile 58; Beispiele 1,4	1
A	GB 1 345 841 A (LIQUID NITROGEN PROCESSING) 6. Februar 1974 (1974-02-06) Seite 2, Zeile 8 - Zeile 13 Seite 2, Zeile 57 - Zeile 104	1
P,X	WO 03/074612 A (PAPKE NICOLAI ; TICONA GMBH (DE)) 12. September 2003 (2003-09-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,12,14
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/2004

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Attalla, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95/28266 A (INST VERBUNDWERKSTOFFE GMBH ; LUTZ ANDREAS (DE)) 26. Oktober 1995 (1995-10-26) Seite 2, Zeile 23 - Zeile 26 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 11 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 5 & EP 0 756 536 A (INST VERBUNDWERKSTOFFE GMBH) 5. Februar 1997 (1997-02-05) -----	1,12,14

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4937028 A	26-06-1990	FR 2630967 A1	10-11-1989
		AT 74057 T	15-04-1992
		CA 1334327 C	14-02-1995
		CN 1037679 A ,B	06-12-1989
		DE 68901061 D1	30-04-1992
		DK 224289 A	10-11-1989
		EP 0342080 A1	15-11-1989
		ES 2010958 A6	01-12-1989
		FI 892205 A ,B,	10-11-1989
		JP 1317751 A	22-12-1989
		JP 2954235 B2	27-09-1999
		KR 9501988 B1	08-03-1995
		PT 90494 A ,B	30-11-1989
GB 1345841 A	06-02-1974	DE 2223022 A1	14-12-1972
		JP 50033900 B	04-11-1975
		US 3766131 A	16-10-1973
WO 03074612 A	12-09-2003	DE 10209420 A1	18-09-2003
		WO 03074610 A1	12-09-2003
		WO 03074612 A1	12-09-2003
WO 9528266 A	26-10-1995	DE 4413501 A1	26-10-1995
		AT 170795 T	15-09-1998
		DE 59503528 D1	15-10-1998
		WO 9528266 A1	26-10-1995
		EP 0756536 A1	05-02-1997
		ES 2123248 T3	01-01-1999
		JP 9512495 T	16-12-1997
		US 5834056 A	10-11-1998
EP 0756536 A	05-02-1997	DE 4413501 A1	26-10-1995
		AT 170795 T	15-09-1998
		DE 59503528 D1	15-10-1998
		WO 9528266 A1	26-10-1995
		EP 0756536 A1	05-02-1997
		ES 2123248 T3	01-01-1999
		JP 9512495 T	16-12-1997
		US 5834056 A	10-11-1998