



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 29 352 T2** 2005.06.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 819 723 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 29 352.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP97/00250**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 901 813.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/028210**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.01.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.01.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.06.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 5/04**

**C08J 5/24, C08G 59/18, C08L 63/00,
C08J 5/18**

(30) Unionspriorität:

4048396 02.02.1996 JP

(73) Patentinhaber:

Toray Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**KISHI, Hajime, Ehime 790, JP; HAYASHI,
Masahiko, Ehime 799-31, JP; HIGASHI, Toshiaki,
Ehime 790-02, JP; ODAGIRI, Nobuyuki, Ehime 790,
JP**

(54) Bezeichnung: **HARZZUSAMMENSETZUNG FÜR FASERVERSTÄRKTE VERBUNDWERKSTOFFE UND VERFAH-
REN ZU IHRER HERSTELLUNG, PREPEGS, FASERVERSTÄRKTE VERBUNDWERKSTOFFE UND WABEN-
STRUKTUREN**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Epoxidharzzusammensetzung, die als Matrixharzzusammensetzung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffs geeignet ist, sowie auf ein Prepreg. Im Detail bezieht sie sich auf ein Prepreg, das über gute Selbsthaftung an einen Wabenstrukturkern verfügt und eine Wabenstrukturkonstruktion ergibt, deren Verkleidungsplatten geringe Porosität aufweisen, und sie bezieht sich auch auf seine Matrixharzzusammensetzung. Weiters bezieht sie sich auf ein Prepreg, das exzellente Klebrigkeit sowie eine geringe zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit besitzt und eine Konstruktion mit Verkleidungsplatten ergibt, die auf ihren Oberflächen weniger Vertiefungen und Beulen aufweisen, und sie bezieht sich auch auf seine Matrixharzzusammensetzung. Darüber hinaus bezieht sie sich auf eine Wabenstruktur, die von dem Vorhergehenden erhalten wird.

Hintergrund der Technik

[0002] Faserverstärkte Verbundwerkstoffe, die aus Verstärkungsfasern und einem Matrixharz bestehen, werden weithin für Flugzeuge, Kraftfahrzeuge und andere gewerbliche Anwendungen verwendet, da sie über ausgezeichnete mechanische Eigenschaften verfügen. In den letzten Jahren mussten sie immer bessere Eigenschaften aufweisen, um den hohen Ansprüchen gerecht zu werden, da sich die Verwendung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen mehr und mehr ausweitete. Damit die faserverstärkten Verbundwerkstoffe ihre mechanischen Eigenschaften und ihre Haltbarkeit ausreichend unter Beweis stellen können, ist es wichtig, die Defekte, die zu einer Abnahme der Festigkeit führen, weitgehend zu verringern. Insbesondere für die Strukturmateriale von Flugzeugen wird hinsichtlich einer Gewichtsverringerung häufiger ein faserverstärkter Verbundwerkstoff als Verkleidungsplatten verwendet, der in eine Wabenstruktur-Sandwichplatte aufgenommen werden soll. Wabenstrukturkerne bestehen aus Aramid oder Aluminium. Es ist insbesondere üblich, eine Wabenstruktur-Sandwichplatte herzustellen, indem Prepreg-Schichten auf beiden Seiten eines Wabenstrukturkerns auf laminiert werden und zusammen gehärtet werden, um die Prepreg-Schichten auszuhärten und die Prepreg-Schichten gleichzeitig am Wabenstrukturkern zu befestigen.

[0003] In diesem Fall ist die Haftfestigkeit zwischen dem Wabenstrukturkern und den Prepreg-Schichten, die als Verkleidungsplatten laminiert sind, wichtig. Herkömmlicherweise ist es üblich, einen Strukturhaftungsfilmm zwischen dem Wabenstrukturkern und jeder der Prepreg-Schichten zum Mithärten zu verwenden. Sollen aber das Gewicht der Wabenstruktur-Sandwichplatte weiter reduziert und somit die Herstellungskosten weiter gesenkt werden, so ist es erwünscht, den Wabenstrukturkern und die Prepreg-Schichten ohne jeglichen Haftfilm selbst miteinander zu verbinden.

[0004] Werden sie aber ohne jeglichen Haftfilm miteinander verbunden, so muss das in den Prepreg-Schichten vorhandene Harz, anstelle des Harzes in den Haftfilmen, aber in den Wabenstrukturkern wandern, um die Wabenstrukturwände ausreichend zu benetzen, und es hat sich auch immer als sehr schwierig erwiesen, eine hohe Haftfestigkeit zu erzielen. Die gehärteten Abschnitte des Harzes, die entlang der Wabenwände in Dickenrichtung des Wabenstrukturkerns von den laminierten Prepreg-Schichten sinken oder aufsteigen, werden als (Hohl-)Kehle bezeichnet, und es ist schwierig, die Kehle ausreichend zwischen dem Wabenstrukturkern und den Verkleidungsplatten auszubilden. Ist die Viskosität des Harzes zu gering, tendiert das Harz der obersten Verkleidungsplatte dazu, zu viel entlang der Wabenstrukturwände nach unten zu fließen, weshalb die Haftfestigkeit zwischen der obersten Verkleidungsplatte und dem Wabenstrukturkern unzureichend wird. Andererseits kann, wenn die Harzviskosität zu hoch ist, das Harz die Wabenstrukturwände nicht ausreichend benetzen, und insbesondere die Haftfestigkeit zwischen der untersten Verkleidungsplatte und dem Wabenstrukturkern wird leicht unzureichend.

[0005] Andererseits wird, da das in den Prepreg-Schichten vorhandene Harz zu den Wabenstrukturkernwänden verteilt werden muss, die Absolutmenge des Harzes in den laminierten Prepreg-Schichten unzureichend, und ganz ungünstig bilden sich dadurch in den Verkleidungsplatten Poren aus. Im Fall der Wabenstruktur werden im Vergleich zur Herstellung eines herkömmlichen Prepreg-Laminats leichter Poren ausgebildet, da der Druck bei der Herstellung nicht an den Abschnitten oberhalb und unterhalb der hexagonalen Hohlräume des Wabenstrukturkerns auf die Prepreg-Schichten wirkt.

[0006] Weiters ist es sehr üblich, einen Strukturhaftfilm auf die Oberfläche jeder zu laminierenden Prepreg-Schicht aufzutragen und diesen gemeinsam mit der Prepreg-Schicht zu härten, um auf diese Weise Defekte wie Vertiefungen, Beulen und Harzflecken auf der Oberfläche der Verkleidungsplatte zu verringern. Um

das Gewicht der Wabenstruktur-Sandwichplatte weiter zu verringern und auch die Material- und Herstellungskosten weiter zu senken, ist es erwünscht, eine Verkleidungsplatte mit einer glatten und fehlerfreien Oberfläche auszuformen, ohne dabei den Haftfilm auf der Oberfläche anzukleben. Wenn kein Haftfilm verwendet wird, ist die Menge an Harz, die an der Oberfläche der Verkleidungsplatte zurückbleibt, relativ gering, da es kein Harz gibt, das dem Harz auf dem Haftfilm entspricht, und es hat sich bisher als schwieriges Problem erwiesen, einen hochwertigen Oberflächenzustand zu erreichen.

[0007] Der Stand der Technik in Bezug auf Prepregs und Matrixharze mit Kohlefasern als Verstärkungsfasern, die zur Herstellung von Wabenstrukturen verwendet werden sollen, umfasst das Folgende.

[0008] USP 4500660 offenbart eine Epoxidharzzusammensetzung, die durch die Zugabe von Dicyandiamid zu einem spezifischen Epoxidharz, einem Reaktionsprodukt von Butadien-Acrylnitril-Copolymer mit funktionellen Gruppen an beiden Enden und einem Epoxidharz, hergestellt wird. Das Ziel der Erfindung liegt darin, die Selbsthaftung zwischen den Prepreg-Schichten und der Wabenstruktur sowie die Scherfestigkeit der Verkleidungsplatten zwischen den Schichten zu verbessern.

[0009] JP-A-58-82755 stellt fest, dass die Selbsthaftung zwischen den Prepreg-Schichten und dem Wabenstrukturkern hervorragend ist, wenn eine Zusammensetzung verwendet wird, die aus einem Epoxidharz und einem Reaktionsprodukt aus einem flüssigen Butadien-Acrylnitril-Copolymer und einem Epoxidharz besteht, wobei Dicyandiamid und Diaminodiphenylsulfon gemeinsam als Härter verwendet werden, und dass insbesondere die Haftfestigkeit bei hohen Temperaturen groß ist, während die Wabenstruktur-Sandwichplatte keinerlei Defekte auf den Oberflächen zeigt.

[0010] USP 5557831 führt aus, dass die Verwendung eines hoch thixotropen Harzes als Gewebe-Prepreg, das in eine Wabenstruktur mitgehärtet werden soll, die Porosität der Verkleidungsplatte effektiv senkt.

[0011] Andererseits sind Klebrigkeit und Drapierbarkeit des Prepregs bei seiner Verwendung oftmals sehr wichtig. Diese Eigenschaften haben einen großen Einfluss auf die praktische Handhabung des Prepregs.

[0012] Ist die Klebrigkeit eines Prepregs zu gering, so löst sich das überlappte und gepresste Prepreg bald ab, wodurch der Laminierungsvorgang unpraktisch gemacht wird. In diesem Fall muss die Temperatur der Arbeitsumgebung erhöht werden, um eine angemessene Klebrigkeit zu erhalten. Im Gegensatz dazu haftet, wenn die Klebrigkeit des Prepregs zu groß ist, das fehlerhaft überlappte Prepreg aufgrund seines eigenen Gewichts an, und dadurch wird es schwierig, dieses für eine Korrektur wieder abzulösen.

[0013] Ist die Drapierbarkeit des Prepregs schlecht, so sinkt die Effizienz des Laminierungsvorgangs ganz beträchtlich, da das Prepreg hart ist und darüber hinaus das laminierte Prepreg auch nicht genau der gekrümmten Oberfläche einer Form oder der Form eines Dorns entspricht und aus diesem Grund gekräuselt werden muss, oder seine Verstärkungsfasern müssen gebrochen werden, was zu Defekten im hergestellten Produkt führt. Auch muss in diesem Fall die Temperatur der Arbeitsumgebung hoch gehalten werden, und da es schwierig ist, dies mit der Klebrigkeit in ein Gleichgewicht zu bringen, stellt dies für die Produktion ein großes Problem dar.

[0014] Die Klebrigkeit und die Drapierbarkeit eines Prepregs wird hauptsächlich durch die Viskoelastizität des Matrixharzes geprägt. Im Allgemeinen hängt die Viscoelastizität eines Epoxidharzes größtenteils von der Temperatur ab, und wenn sich die Temperatur der Arbeitsumgebung ändert, so ändern sich auch Klebrigkeit und Drapierbarkeit, wodurch eine Anwendung, je nach Fall, verhindert wird.

[0015] Weiters sinkt das Harz, selbst wenn eine relativ große Menge eines Harzes an der Oberfläche vorhanden ist, um unmittelbar nach der Herstellung eines Prepregs eine bescheidene Klebrigkeit bereitzustellen, im Lauf der Zeit hinein, wobei sich mit der Zeit die Klebrigkeit schrittweise verringert. Ist die Harzviskosität relativ hoch, so ist die zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit nur gering, aber andererseits ist die Drapierbarkeit wahrscheinlich eher gering. D. h. wenn herkömmliche Harze verwendet werden, gibt es das Problem, dass entweder die Klebrigkeit oder die Drapierbarkeit darunter leiden.

[0016] Um die Klebrigkeit etc. eines Prepregs zu verbessern, fügt man bekannterweise ein Hochpolymer wie ein thermoplastisches Harz oder ein Elastomer einem Epoxidharz zu. So offenbart z. B. USP 4859533 ein Verfahren zum Zugabe von Polyvinylformalharz. Wird jedoch ein Hochpolymer in einer großen Menge zugegeben, erhöht sich die Viskosität des Harzes, während die Drapierbarkeit verringert wird. Aufgrund dieser Beschränkung ist es, insbesondere für ein Prepreg, das Kohlefasern mit einem hohem Elastizitätsmodul verwenden

det, schwierig, ein Harz zu finden, das sowohl bei Klebrigkeit als auch Drapierbarkeit zufrieden stellend ist.

[0017] USP 5030698 offenbart eine Epoxidharzzusammensetzung, die aus einem segmentierten Copolymer zusammengesetzt ist, das aus einem flüssigen Copolymer und einem Copolyester, Copolyamid etc. basierend auf einem Epoxidharz, Butadien und Acrylnitril besteht, die als Strukturheißschmelzkleber Matrixharz oder Oberflächenfarbe verwendet werden soll. Wie im obigen Fall ist das Problem der Verbesserung der Klebrigkeit ohne Nachteil für die Drapierbarkeit und Imprägnierbarkeit überhaupt nicht erläutert, und es werden auch keine Mittel zur Lösung dieses Problems vorgeschlagen. Zusätzlich dazu sinken die Wärmebeständigkeit und der Elastizitätsmodul der gehärteten Harzzusammensetzung, wenn ein flüssiges Copolymer auf Butadien- und Acrylnitrilbasis zugefügt wird, und der faserverstärkte Verbundwerkstoff, der durch das Härten eines Prepregs mit einer solchen Harzzusammensetzung wie dem Matrixharz erhalten wird, weist nicht die Eigenschaften einer Wärmebeständigkeit und 0° Druckfestigkeit, die ausreichend gut sind, auf.

[0018] Die internationale Anmeldung WO 96/02592 besagt, dass ein Prepreg, in dem eine Epoxidharzzusammensetzung, die ein thermoplastisches Elastomer auf Polyamid- oder Polyesterbasis enthält, als Matrixharz verwendet wird, sowohl über exzellente Drapierbarkeit als auch exzellente Klebrigkeit verfügt. Die Verbesserung der Oberflächenglätte einer Wabenstruktur-Sandwichplatte ist überhaupt nicht diskutiert, und es werden auch keinerlei Lösungsvorschläge für die Bereitstellung dieser vorgeschlagen.

[0019] EP-A-0559437 schlägt ein Prepreg vor, das eine Harzzusammensetzung enthält, die ein Epoxidharz, einen Härter und einen festen Kautschuk umfasst.

[0020] Die in diesen Bereichen des Stands der Technik offenbarten Techniken ergeben zwischen den Verkleidungsplatten und dem Wabenstrukturkern nur unzureichend Selbsthaftung, oder sie sollen die Porosität der Verkleidungsplatten nicht verringern, wobei es hinsichtlich ihrer Wirkung keine Aussage dazu gibt. Weiters ist die Oberflächenglätte, die erhalten wird, wenn gehärtete Prepreg-Schichten als Oberflächen der Verkleidungsplatten einer Wabenstruktur-Sandwichplatte ohne das Aufbringen von Haftfilmen auf den Oberflächen der Verkleidungsplatten laminiert werden, nicht ausreichend, wenn die Techniken eingesetzt werden, die im Stand der Technik offenbart sind, und darüber hinaus findet sich überhaupt keine Technik, welche die Oberflächenglätte von Platten sowie die Klebrigkeit und die Drapierbarkeit eines Prepregs verbessert und die zeitliche Änderung der Klebrigkeit verringert. D. h. es hat sich als sehr schwierig erwiesen, ein Prepreg und sein Matrixharz zu entwerfen, die alle Anforderungen erfüllen, d. h. hohes Selbsthaftvermögen zwischen den Verkleidungsplatten und der Wabenstruktur, geringe Porosität in den Verkleidungsplatten, bessere Oberflächenglätte der Verkleidungsplatten der Wabenstruktur-Sandwichplatten sowie bessere Klebrigkeit und bessere Drapierbarkeit des Prepregs. Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Prepreg bereitzustellen, das über exzellente Selbsthaftung an die Wabenstruktur, geringere Porosität der Verkleidungsplatten, weniger Oberflächendefekte der Wabenstruktur-Sandwich-Verkleidungsplatten sowie exzellente Klebrigkeit und exzellente Drapierbarkeit des Prepregs verfügt, sowie auch darin, seine Matrixharzzusammensetzung sowie eine Wabenstruktur bereitzustellen, die durch Herstellen erhalten wird. Das Prepreg der vorliegenden Erfindung ist günstigerweise auch gut zu handhaben, da es gute Drapierbarkeit aufweist, und weiters, da sein hergestelltes Produkt als exzellentes Strukturmaterial verwendet werden kann, weil es über hohe Wärmebeständigkeit, Zähigkeit und Schlagfestigkeit verfügt.

[0021] In einem ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff bereit, wobei die Harzzusammensetzung die Komponenten [A], [B] und [C] umfasst, die nachfolgend definiert sind, worin der Lagersteifigkeitsmodul G' , gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5 Hz, während einer Temperaturerhöhung von 50°C mit 1,5°C/min im gesamten Bereich von 70°C bis 100°C im Bereich von 5 bis 200 Pa liegt.

[0022] Die Komponente [A] ist ein Epoxidharz und umfasst 30 bis 80 Gew.-% Epoxidharz vom Bisphenoltyp, 0 bis 35 Gew.-% Epoxidharz vom Novolaktyp und 10 bis 45 Gew.-% Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidharzkomponente.

[0023] Die Komponente [B] ist ein Härter, der ein Isomer von Diaminodiphenylmethan oder Diaminodiphenylsulfon ist.

[0024] Die Komponente [C] sind Additive, die ein anorganisches Material aus Primärteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm oder weniger umfassen.

[0025] In einem zweiten Aspekt stellt die Erfindung eine Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten

Verbundwerkstoff bereit, wobei die Harzzusammensetzung die Komponenten [A] ein Epoxidharz, [B] einen Härter und [C] Additive, die zuvor im ersten Aspekt definiert wurden, umfasst, worin der minimale Lagersteifigkeitsmodul $G'_{\min}$ und der maximale Lagersteifigkeitsmodul $G'_{\max}$ bei 70°C bis 100°C, gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5 Hz, während einer Temperaturerhöhung ausgehend von 50°C mit 1,5°C der folgenden Gleichung genügen:

$$\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min}) \leq 0,9$$

[0026] In einem dritten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff bereit, wobei die Harzzusammensetzung die Komponenten [A] ein Epoxidharz, [B] einen Härter und [C] Additive, die zuvor im ersten Aspekt definiert wurden, umfasst, worin der Thixotropieindex in einem Bereich von 2,5 bis 40 liegt, die Harzviskosität bei 80°C, gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5 Hz, während einer Temperaturerhöhung ausgehend von 50°C mit 1,5°C/min im Bereich von 100 bis 1.000 Poise liegt und der minimale Wert der Harzviskosität während des Erhitzens 30 bis 400 Poise beträgt.

[0027] In einem vierten Aspekt umfasst eine Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff der vorliegenden Erfindung die Komponenten [A], [B] und [C], wie zuvor im ersten Aspekt definiert, worin fester Kautschuk bzw. Silica-Feinteilchen als Komponente [C] in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzzusammensetzung, enthalten sind.

[0028] Insbesondere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend an Hand von Beispielen beschrieben.

[0029] Die Klebrigkeit und die Drapierbarkeit eines Prepregs sowie die Fließfähigkeit eines Harzes während des Härtungsvorgangs stehen mit der Viskoelastizität seines Matrixharzes in Zusammenhang, und der Parameter für die Viskoelastizität ist für die Konstruktion des Harzes von Bedeutung. Die Viskoelastizität eines Harzes wird für gewöhnlich mit Hilfe einer dynamischen Viskoelastizitätsmessung mittels paralleler Platten gemessen. Die dynamische Viskoelastizität hängt von der Messtemperatur und der Messfrequenz ab. Die Erfinder haben herausgefunden, dass das Prepreg exzellente Klebrigkeit, geringe zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit und geeignete Drapierbarkeit aufweist, wenn der Lagersteifigkeitsmodul G' , gemessen mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5 Hz, in diesem spezifischen Bereich liegt, und dass die Oberflächenglätte nach dem Aushärten exzellent ist, wenn dieses Prepreg als Verkleidungsplatte einer Wabenstruktur verwendet wird. Auf diese Weise wurde die vorliegende Erfindung fertig gestellt. Ist der Lagersteifigkeitsmodul G' zu hoch, so ist die Imprägnierung mit dem Harz zur Herstellung eines Prepregs schwierig, und die Drapierbarkeit des hergestellten Prepregs nimmt beträchtlich ab. Ist G' zu gering, so verfügt im Gegensatz dazu das Prepreg wahrscheinlich über unzureichende Klebrigkeit, und es ist auch wahrscheinlich, dass sich seine Klebrigkeit mit der Zeit ändert; darüber hinaus nimmt die Oberflächenglätte der Verkleidungsplatten der Waben-Sandwich-Struktur in beträchtlicher Weise ab. Weiters kann bei Verwendung eines unidirektionalen Prepregs die Formzuverlässigkeit abnehmen. Deshalb muss der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einem Gesamtbereich von 70°C bis 100°C in einem Bereich von 5 bis 200 Pa, vorzugsweise in einem Bereich von 10 bis 100 Pa, liegen. Weiters liegt der Lagersteifigkeitsmodul G' vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 200 Pa in einem Temperaturbereich von 70°C bis 110°C. Ist die Abhängigkeit der viskoelastischen Funktion der Epoxidharzzusammensetzung von der Temperatur nur gering, so wird die Handhabbarkeit von der Temperaturänderung der Arbeitsumgebung, wo das Prepreg bearbeitet wird, weniger beeinflusst, und dadurch wird die temperaturbedingte Änderung der Klebrigkeit klein gehalten, wenn das Prepreg stehen gelassen wird. Vorzugsweise werden auch Oberflächendefekte der Verkleidungsplatte verringert. Somit muss mit Bezug auf die Temperaturabhängigkeit von G' der maximale Lagersteifigkeitsmodul $G'_{\max}$ und der minimale Lagersteifigkeitsmodul $G'_{\min}$ die folgende Gleichung erfüllen: $\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min}) \leq 0,9$, vorzugsweise $\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min}) \leq 0,7$ und insbesondere $\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min}) \leq 0,5$ in einem Gesamtbereich von 70°C bis 100°C. Überschreitet der Bereich, in dem die Temperaturabhängigkeit von G' gering ist, einen breiteren Temperaturbereich, so kann eine bessere Wirkung erzielt werden, und der Temperaturbereich, in dem die obige Eigenschaft gehalten wird, beträgt vorzugsweise 70°C bis 110°C und noch bevorzugter 70°C bis 130°C. Noch bevorzugter werden beide Bedingungen erfüllt, nämlich dass G' im obigen Temperaturbereich in einem Bereich von zumindest 5 bis 200 Pa zumindest in einem Gesamtbereich von 70°C bis 100°C liegt und dass G' $\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min}) \leq 0,9$ entspricht.

[0030] Es wurde auch herausgefunden, dass die Selbsthaftung an die Wabenstruktur effektiv verbessert werden kann, während die Porosität der Verkleidungsplatten effektiv gesenkt werden kann, wenn der Thixotropieindex in einem Bereich von 2,5 bis 40 liegt, wenn die Harzviskosität, gemessen bei 80°C mittels paralleler Plat-

ten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5, während einer Temperaturerhöhung ausgehend von 50°C mit 1,5°C/min in einem Bereich von 100 bis 1.000 Poise liegt, und wenn der Minimalwert an Harzviskosität während des Erwärmens in einem Bereich von 30 bis 400 Poise liegt. Der Thixotropieindex ist in diesem Fall als das Verhältnis $\eta_{0,01}/\eta_{1,0}$ definiert, worin $\eta_{0,01}$ die Viskosität gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,01 Hz bei 70°C und $\eta_{1,0}$ die Viskosität gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 1 Hz ist. Durch Auswahl der Komponente [C] kann eine Harzzusammensetzung mit einem Thixotropieindex von 2,5 bis 40 erhalten werden. Liegt der Thixotropieindex unter 2,5 oder über 40, wenn das Matrixharz als Prepreg verwendet wird, so nehmen die Formbarkeit der Kehle im Wabenstrukturkern sowie die Selbsthaftung ab. Noch bevorzugter liegt der Thixotropieindex in einem Bereich von 5 bis 30. Wird eine Harzzusammensetzung mit einer Viskosität bei 80°C von weniger als 100 Poise oder einer Minimalviskosität von weniger als 30 Poise verwendet, so neigt die Klebrigkeit des Prepregs dazu, sich mit der Zeit zu verringern, und die Porosität des behandelten Produkts neigt dazu, anzusteigen. Andererseits nehmen die Kehlenformbarkeit im Wabenstrukturkern sowie die Selbsthaftung eher ab, wenn eine Harzzusammensetzung mit einer Viskosität bei 80°C von mehr als 1.000 Poise oder einer Minimalviskosität von mehr als 400 Poise verwendet wird. Noch bevorzugter ist eine Harzzusammensetzung mit einer Viskosität bei 80°C, die in einem Bereich von 100 bis 500 Poise gehalten wird, und einem Minimalwert der Harzviskosität während des Erwärmens, der in einem Bereich von 50 bis 250 Poise gehalten wird.

[0031] Der Lagersteifigkeitsmodul und die Viskosität der Harzzusammensetzung können in diesen Bereichen optimiert werden, indem z. B. Art, Viskosität, Molekulargewicht, Anzahl der funktionellen Gruppen und Mischungsverhältnis des Harzes sowie Arten, Molekulargewichte, Verzweigungsgrad, Mengen etc. der verwendeten Additive (z. B. ein Elastomer, ein thermoplastisches, im Epoxidharz lösliches Harz oder anorganische oder organische Teilchen) passend gewählt werden. Mit größeren Molekulargewichten und Mengen werden auch der Lagersteifigkeitsmodul und die Viskosität erhöht. Insbesondere verschiedene Elastomere und Feinteilchen dienen dazu, den Lagersteifigkeitsmodul und die Viskosität zu optimieren.

[0032] Die jeweiligen Komponenten der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend beschrieben.

[0033] In der vorliegenden Erfindung ist die Komponente [A] ein Epoxidharz. Als Epoxidharz ist insbesondere ein Epoxidharz mit einem Amin, Phenol oder einer Verbindung mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung als Vorläufer bevorzugt, vorausgesetzt, die Epoxidharzkomponente umfasst Epoxidharz vom Bisphenoltyp (30 bis 80 Gew.-%), bis zu 35 Gew.-% Epoxidharz vom Novolaktyp und 10 bis 45 Gew.-% Tetraglycidyldiaminodiphenylmethan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidharzkomponente. Das Epoxidharz mit einem Amin als Vorläufer kann eines von zahlreichen Isomeren sein, so z. B. Tetraglycidyldiaminodiphenylmethan, Triglycidyl-p-aminophenol und Triglycidylaminokresol. Da Tetraglycidyldiaminodiphenylmethan über exzellente Wärmebeständigkeit verfügt, wird es als Harz für einen Verbundwerkstoff, der als Strukturmaterial für Flugzeuge verwendet wird, bevorzugt.

[0034] Das Epoxidharz mit einem Phenol als Vorläufer kann ein beliebiges Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ, Epoxidharz, vom Bisphenol-F-Typ, Epoxidharz vom Bisphenol-S-Typ, Epoxidharz vom Novolaktyp, Epoxidharz vom Kresolnovolaktyp und Epoxidharz vom Resorcinoltyp sein. Im Fall eines flüssigen Epoxidharzes vom Bisphenol-A-Typ oder eines Epoxidharzes vom Bisphenol-F-Typ wird vorzugsweise ein anderes Epoxidharz oder Additiv zugesetzt, da beide über nur geringe Viskosität verfügen.

[0035] Das Epoxidharz mit einem Naphthalin-Skelett wird bevorzugt, da ein härtbare Harz mit geringer Wasserabsorption und hoher Wärmebeständigkeit bereitgestellt werden kann. Weiters sind auch Epoxidharz vom Biphenyltyp, Epoxidharz vom Dicyclopentadienotyp und Epoxidharz vom Diphenylfluorentyp für eine Verwendung geeignet, da sie härtende Harze mit geringer Wasserabsorption ergeben.

[0036] Diese Epoxidharze können in verschiedenen Kombinationen verwendet werden. Die gemeinsame Verwendung zumindest eines bifunktionellen Epoxidharzes und eines trifunktionellen oder höher funktionellen Epoxidharzes wird bevorzugt, da der Fließfähigkeit des Harzes und der Wärmebeständigkeit nach dem Aushärten entsprochen werden kann. Insbesondere eine Kombination eines Epoxidharzes vom Glycidylamintyp und eines Epoxidharzes vom Glycidylethertyp ist bevorzugt, da allen Eigenschaften, d. h. Wärmebeständigkeit, Wasserfestigkeit und Verarbeitbarkeit, entsprochen werden kann. Weiters ist die gemeinsame Verwendung zumindest eines bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharzes und eines bei Raumtemperatur festen Epoxidharzes bevorzugt, da die Klebrigkeit und die Drapierbarkeit des Prepregs passend sein können.

[0037] Die jeweiligen Mengen der folgenden Epoxidharze sollten aus den folgenden Bereichen ausgewählt werden:

Epoxidharz vom Bisphenoltyp	30–80 Gew.-%
Epoxidharz vom Novolakttyp	0–35 Gew.-%
Tetraglycidyldiaminodiphenylmethan	10–45 Gew.-%

[0038] Die Komponente [B] ist ein Härter. Als Härter kann eine Verbindung mit einer aktiven Gruppe, die eine Reaktion mit einer Epoxygruppe eingehen kann, verwendet werden, vorausgesetzt, der Härter umfasst ein Isomer von Diaminodiphenylmethan oder Diaminodimethylsulfon. Vorzugsweise sind Verbindungen mit einer Aminogruppe, Säureanhydridgruppe oder Azidogruppe geeignet. Sie umfassen z. B. verschiedene Isomere von Dicyandiamid, Diaminodiphenylmethan und Diaminodiphenylsulfon, Aminobenzoate, verschiedene Säureanhydride, Phenolnovolakharze, Kresolnovolakharze, Polyphenolverbindungen, Imidazol-Derivate, aliphatische Amine, Tetramethylguanidin, Thioharnstoffaminaddukte, Carbonsäureanhydride wie Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Carbonsäurehydrazide, Carbonsäureamide, Polymercaptan und Lewis-Säure-Komplexe wie einen Bortrifluoridethylamin-Komplex. Wird ein aromatisches Diamin als Härter verwendet, kann ein gehärtetes Epoxidharzprodukt mit guter Wärmebeständigkeit erhalten werden. Insbesondere verschiedene Isomere von Diaminodiphenylsulfon sind am besten für die Herstellung von gehärteten Produkten mit guter Wärmebeständigkeit geeignet. Vorzugsweise werden diese in einer Menge zugegeben, die ausreichend ist, um ein Äquivalent stöchiometrisch zu erreichen, wobei je nachdem vorzugsweise ein Isomer in einer Menge von etwa 0,7 bis 0,8 in einem Äquivalentverhältnis verwendet wird, da somit ein Harz mit einem großen Elastizitätsmodul erhalten werden kann. Es kann ein Härter allein oder eine Kombination mehrerer Härter verwendet werden. Wird eine Kombination von Dicyandiamid und einer Harnstoff-Verbindung wie 3,4-Dichlorphenyl-1,1-dimethylharnstoff oder ein Imidazol als Härter verwendet, so kann vorzugsweise eine hohe Beständigkeit gegen Heißwasser erhalten werden, vorzugsweise selbst wenn das Aushärten bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann. Das Härten durch ein Säureanhydrid wird insofern bevorzugt, als ein gehärtetes Produkt mit einer geringeren Wasserabsorption als beim Härten mit einer Aminverbindung erhalten werden kann. Darüber hinaus kann, wenn einer dieser Härter mikroverkapselt wird, z. B. die Lagerstabilität des Prepregs verbessert werden, und es ist eher unwahrscheinlich, dass sich insbesondere Klebrigkeit und Drapierbarkeit ändern, selbst wenn das Prepreg bei Raumtemperatur stehen gelassen wird.

[0039] Weiters kann ein Vorreaktions-Produkt der gesamten Menge oder Teilmengen des Epoxidharzes und der Härter ebenfalls der Zusammensetzung zugegeben werden. Dieses Verfahren kann für die Viskositätseinstellung und Verbesserung der Lagerstabilität effektiv sein.

[0040] Die Komponenten [C] sind Additive und sind an der Viskoelastizitätsänderung der Harzzusammensetzung beteiligt, um den Lagersteifigkeitsmodul, die Viskosität und die Thixotropie zu optimieren. Sie können vorzugsweise eine oder mehrere, ausgewählt aus den folgenden Substanzen, sein: feste Kautschuke, flüssige Kautschuke, thermoplastische Harzelastomere, thermoplastische Harze, organische und anorganische Teilchen sowie Kurzfasern etc., unter der Voraussetzung, dass sie ein anorganisches Material aus Primärteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm oder weniger umfassen.

[0041] Wenn ein fester Kautschuk in einem Epoxidharz gelöst wird, so steigt im Allgemeinen die Viskosität im Vergleich dazu, wenn dieselbe Menge eines flüssigen Kautschuks gelöst wird, beträchtlich an, und während die Harzzusammensetzung während der Herstellung bei einer mäßigen Viskosität gehalten werden kann, kann die Wärmebeständigkeit des hergestellten Produkts vorzugsweise relativ hoch gehalten werden. Da die Abhängigkeit der Viskoelastizitätsfunktion der Harzzusammensetzung von der Temperatur reduziert ist, wird in diesem Fall auch die Handhabung eher nicht verschlechtert, selbst wenn die Temperatur der Arbeitsumgebung, in welcher das Prepreg behandelt wird, sich ändert, und selbst wenn das Prepreg stehen gelassen wird, ändert sich die Klebrigkeit mit der Zeit weniger, während die Verkleidungsplatte als gehärtetes Produkt hinsichtlich ihrer Oberflächenglätte verbessert wird. Als fester Kautschuk ist Acrylnitril/Butadien-Copolymer als statistisches Copolymer von Butadien und Acrylnitril hinsichtlich seiner Kompatibilität mit dem Epoxidharz bevorzugt. Indem das Copolymerisationsverhältnis von Acrylnitril geändert wird, kann die Kompatibilität mit dem Epoxidharz kontrolliert werden. Weiters ist ein fester Kautschuk mit funktionellen Gruppen noch mehr bevorzugt, um die Klebrigkeit an das Epoxidharz zu verbessern. Die funktionellen Gruppen umfassen Carboxygruppen, Aminogruppen etc. Insbesondere Carboxygruppen enthaltender fester Acrylnitril-Butadien-Kautschuk ist bevorzugt. Hydrierter Nitril-Kautschuk ist ebenfalls bevorzugt, da er exzellente Wetterfestigkeit aufweist. Im Handel erhältliche Produkte dieser festen Kautschuke umfassen NIPOL1072, NIPOL1072J, NIPOL1472, NIPOL1472HV, NIPOL1042, NIPOL1043, NIPOL DN631, NIPOL1001, ZETPOL2020, SETPOL2220, SETPOL3110 (jeweils von Nippon Zeon Co., Ltd., hergestellt).

[0042] Vorzugsweise weist die Komponente [C] funktionelle Gruppen auf, da sie mit den Epoxidgruppen reagieren, während sie mit einem Epoxidharz gemischt wird, außerdem wird das Molekulargewicht bis zu einem

gewissen Ausmaß erhöht und eine verzweigte Struktur ausgebildet. Demgemäß kann die zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit gehemmt werden, wenn das Prepreg stehen gelassen wird, und es wird auch die Oberflächenglätte der gehärteten Verkleidungsplatte verbessert. Wird eine solche Vorreaktion positiv aufgenommen, so kann eine exzellente Oberflächenglätte erhalten werden, und die zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit des Prepregs kann effektiv gehemmt werden. Somit kann die erforderliche Menge der zugegebenen Komponente [C] kleiner sein als dies im Vergleich zu keiner Vorreaktion der Fall ist. So kann z. B. eine Oberflächenglätte, die durch das Zugabe von 7 Gew.-% der Komponente [C] ohne jegliche Vorreaktion erreicht wurde, durch die Zugabe von etwa 3 Gew.-% der Komponente [C] erreicht werden, wenn die Komponente [C] und das Epoxidharz durch Erwärmen zu einer Vorreaktion gebracht werden. Die Vorreaktion erfolgt gewöhnlich durch Mischen unter gleichzeitigem Erwärmen, wobei ein Mischen bei 70°C bis 120°C über einen Zeitraum von mehr als 30 Minuten vorzugsweise dazu dient, die Oberflächenglätte zu verbessern und die zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit zu hemmen. Ein Mischen bei 70°C bis 100°C über einen Zeitraum von mehr als 1 Stunde wird noch mehr bevorzugt. Wird die Vorreaktion aber in einem zu großen Ausmaß durchgeführt, so kann die Harzviskosität sogar so hoch werden, dass sie für den Vorgang, der für die Erzeugung des Prepregs erforderlich ist, so z. B. die Filmausbildung oder Faserimprägnierung, unangenehm wird. Somit wird die Vorreaktion vorzugsweise durchgeführt, indem in einem Temperaturbereich von 70°C bis 85°C über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden gemischt wird. Wird die Komponente [C] zu einer Vorreaktion mit dem Epoxidharz gebracht, so wird vorzugsweise eine Reaktion mit einem Epoxidharz mit einer geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen zugelassen und danach mit einem Epoxidharz mit einer größeren Anzahl an funktionellen Gruppen, so z. B. einem tetrafunktionellen Epoxidharz, da auf diese Weise der Verdickungsgrad leichter zu kontrollieren ist. Aus dem gleichen Grund macht das Epoxidharz mit funktionellen Gruppen, das einem tetrafunktionellen oder höherfunktionellen Epoxidharz entspricht, vorzugsweise 60% oder weniger der gesamten Epoxidzusammensetzung aus.

[0043] Als Bestandteil der Komponente [C] können auch anorganische Teilchen vorzugsweise verwendet werden, die aus Talk, Aluminiumsilicat, Silica-Feinteilchen, Calciumcarbonat, Glimmer, Montmorillonit, Seifenerde, Ruß, Siliciumcarbid, Aluminiumoxidhydrat etc. ausgewählt sind. Diese anorganischen Teilchen sind für die Rheologiekontrolle, d. h. Manifestation von Verdickung und Thixotropie, höchst wirksam. Von diesen ist bekannt, dass Silica-Feinteilchen eine große Wirkung auf die Thixotropie-Manifestation haben, wenn sie einer Harzzusammensetzung zugegeben werden, und zusätzlich sind sie vorzugsweise zur Verringerung der Abhängigkeit der viskoelastischen Funktion der Harzzusammensetzung von der Temperatur, zur geringeren Verschlechterung des Handhabungskomforts, selbst wenn die Umgebungstemperatur für die Handhabung des Prepregs sich ändert, zur Verringerung der zeitlich bedingten Änderung der Klebrigkeit, wenn das Prepreg stehen gelassen wird, zur Verbesserung der Oberflächenglätte der gehärteten Verkleidungsplatte und zur Verbesserung der Selbsthaftung an den Wabenstrukturkern wirksam. Als Silica-Feinteilchen mit Siliciumdioxid als Basisskelett werden z. B. Teilchen mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 40 nm unter dem Markennamen Aerosil vertrieben (Nippon Aerosil K. K.). Liegt die Primärteilchengröße bei 40 nm oder darunter, so ist vorzugsweise ein ausreichender Verdickungseffekt gegeben. Die Teilchengröße wird mit einem Elektronenmikroskop beurteilt. Die spezifische Fläche liegt vorzugsweise in einem Bereich von 50 bis 400 m²/g. Im Allgemeinen werden Silicateilchen, die mit Silanolgruppen an den Oberflächen bedeckt sind, verwendet, und hydrophobe Silica-Feinteilchen, in denen die Wasserstoffatome der Silanolgruppen durch Methylgruppen, Octylgruppen, Dimethylsilylgruppen, Trimethylsilylgruppen oder Dimethylsiloxangruppen etc. substituiert sind, können vorzugsweise zum Verdicken des Harzes, zum Stabilisieren der Thixotropie und zum Verbessern der mechanischen Eigenschaften wie Wasserbeständigkeit und Druckfestigkeit des erzeugten Produkts verwendet werden.

[0044] Wird fester Kautschuk als Bestandteil der Komponente [C] verwendet, so liegt die Menge vorzugsweise bei 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzzusammensetzung. Ist die Menge kleiner als 1 Gew.-%, so verfügt das Prepreg über schlechte Klebrigkeit, und es treten wahrscheinlich Löcher und Harzflecken auf den Oberflächen der Verkleidungsplatten der Wabenstruktur auf. Weiters bilden sich in den Verkleidungsplatten wahrscheinlich Poren aus. Andererseits ist, wenn die Menge über 10 Gew.-% liegt, die Harzviskosität so hoch, dass eine Prepreg-Imprägnierung schwierig wird und somit auch die Selbsthaftung an den Wabenstrukturkern abnimmt. Ein bevorzugter Bereich sind 2 bis 7 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 5 Gew.-%.

[0045] Das Mischen eines festen Kautschuks und eines Epoxidharzes kann mittels Walzenknetens oder Knetens mit einem Kneten und Druck durchgeführt werden oder indem sie in einem herkömmlichen Lösungsmittel wie Aceton oder Methylethylketon gelöst werden und anschließend das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt wird. Insbesondere wenn der feste Kautschuk funktionelle Gruppen aufweist, die mit Epoxidgruppen eine Reaktion eingehen können, wird das Mischen in einem Lösungsmittel bevorzugt, um auf diese Weise die Reaktion

zwischen diesen unter Temperaturkontrolle beim Massenmischen zu steuern. Wird ein Teil des in der Endzusammensetzung verwendeten Epoxidharzes mit dem festen Kautschuk vermischt, um eine Mastercharge zu erzeugen, und dieses mit dem restlichen Epoxidharz und anderen Bestandteilen vermischt wird, so kann dadurch ein homogenes Mischen erzielt werden.

[0046] Werden anorganische Teilchen als Bestandteil der Komponente [C] zugegeben, so liegt die Menge vorzugsweise bei 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzzusammensetzung. Ist die Menge kleiner als 1 Gew.-%, so treten wahrscheinliche Löcher und Harzflecken auf den Oberflächen der Verkleidungsplatten der Wabenstruktur auf, und es bilden sich wahrscheinlich Poren in den Verkleidungsplatten aus. Andererseits ist bei mehr als 10 Gew.-% die Harzviskosität so hoch, dass die Prepreg-Imprägnierung schwierig wird, und auch die Selbsthaftung an den Wabenstrukturkern nimmt ab. Ein bevorzugter Bereich sind 1 bis 5 Gew.-%. Es können entweder ein fester Kautschuk oder anorganische Teilchen verwendet werden, aber es wird noch mehr bevorzugt, beide gemeinsam zu verwenden, um somit die Löcher auf der Oberfläche der Verkleidungsplatte und die Poren in der Verkleidungsplatte zu verringern, die Klebrigkeit des Prepregs zu verbessern und die Wärmebeständigkeit des hergestellten Produkts zu halten. In diesem Fall betragen die am meisten bevorzugten Bereiche 2 bis 4 Gew.-% an festem Kautschuk und 1 bis 4 Gew.-% an anorganischen Teilchen.

[0047] Das Mischen der anorganischen Teilchen und des Epoxidharzes kann gewöhnlich durch Walzenkneten oder Kneten mit einem Kneten durchgeführt werden. Um ein homogenes Mischen zu erreichen, wird vorzugsweise ein Teil des in der Endzusammensetzung verwendeten Epoxidharzes mit anorganischen Teilchen vermischt, um eine Mastercharge herzustellen, und danach wird die Mastercharge mit dem restlichen Epoxidharz und anderen Bestandteilen vermischt. Besitzt jedoch die Zusammensetzung als Ganze eine hohe Viskosität, wie etwa ein Epoxidharz, dem fester Kautschuk zugesetzt wurde, so wird direktes Mischen der anorganischen Teilchen, die nicht als Mastercharge ausgebildet wurden, bevorzugt, und dadurch kann auch ein praktisch ausreichendes Mischen durchgeführt werden.

[0048] Vorzugsweise wird auch ein thermoplastisches Elastomer als Bestandteil der Komponente [C] zugesetzt. Insbesondere ein thermoplastisches Elastomer auf Polyester- oder Polyamidbasis kann vorzugsweise dafür verwendet werden.

[0049] Ein thermoplastisches Elastomer auf Polyester- oder Polyamidbasis ist ein Block-Copolymer, das aus einem harten und einem weichen Segment besteht und eine Struktur aufweist, in welcher das harte Segment eine Polyester- oder eine Polyamid-Komponente ist, und eine Glasatemperatur hat, die höher als die Raumtemperatur ist, sowie einen Schmelzpunkt, der über der Raumtemperatur liegt. Die thermoplastischen Elastomere, die hierin verwendet werden können, sind z. B. in der Internationalen Patentanmeldung WO 96/02592 angeführt.

[0050] Weiters können auch viele im Handel erhältliche Produkte verwendet werden. Im Handel erhältliche thermoplastische Elastomere auf Polyesterbasis umfassen "Hitrel" von Toray Du Pont, "Pelprene" von Toyobo, "Arnitel" von Aczo und "Lomond" von General Electrics. Im Handel erhältliche Elastomere auf Polyamidbasis umfassen "Vestamid" von Huels, "Pebax" von Atochem, "Grilax A" von EMS, "Novamid" von Mitsubishi Kasei etc.

[0051] Eine Epoxidharzzusammensetzung, die eines der obig erwähnten thermoplastischen Elastomere auf Polyester- oder Polyamidbasis enthält, weist exzellente Klebrigkeit, geringe Viskosität und auch exzellente Drapierbarkeit und Imprägnierbarkeit auf Verstärkungsfasern auf. Weiters ist im Vergleich zu einer Epoxidharzzusammensetzung, die kein solches thermoplastisches Elastomer enthält, da die Abhängigkeit der viskoelastischen Funktion des Harzes von der Temperatur, insbesondere die Änderung bei etwa Raumtemperatur, gering ist, die Abhängigkeit des Handhabungskomforts von der Temperatur vorzugsweise gering. Somit kann das durch die Verwendung der Epoxidharzzusammensetzung erhaltene Prepreg exzellente Eigenschaften in Klebrigkeit, Drapierbarkeit und Qualität zeigen. Um eine solche Wirkung zu erzielen, wird ein Elastomer auf Polyester- oder Polyamidbasis in einer Menge von 1 bis 20 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes zugegeben. Der Schmelzpunkt des thermoplastischen Elastomers auf Polyester- oder Polyamidbasis beträgt vorzugsweise 100°C oder höher und insbesondere 140°C oder höher, da er die Wärmebeständigkeit der gehärteten Epoxidharzzusammensetzung beeinflusst.

[0052] Im Vergleich zwischen einem thermoplastischen Elastomer auf Polyesterbasis und einem thermoplastischen Elastomer auf Polyamidbasis wird Letzteres bevorzugt, da die physikalischen Eigenschaften des faserverstärkten Verbundwerkstoffs, so z. B. Scherfestigkeit zwischen den Schichten, 90°-Zugfestigkeit und

0°-Druckfestigkeit, dadurch besser werden.

[0053] Um einen Verbundwerkstoff mit exzellenten physikalischen Eigenschaften wie etwa mechanischen Eigenschaften zu erhalten, während die Epoxidharzzusammensetzung, die ein thermoplastisches Elastomer auf Polyester- oder Polyamidbasis enthält, ihre exzellente Klebrigkeit beibehält, sollte man ein thermoplastisches Harz, das thermodynamisch im Epoxidharz löslich ist, zugeben, insbesondere ein thermoplastisches Harz mit an Wasserstoff bindbaren funktionellen Gruppen. Der Grund liegt angeblich darin, dass die Klebrigkeit zwischen dem Matrixharz und den Verstärkungsfasern dadurch verbessert wird.

[0054] Eine Vielzahl dieser thermoplastischen Elastomere auf Polyesterbasis und thermoplastischen Elastomere auf Polyamidbasis können auch in Kombination verwendet werden.

[0055] Ein Epoxidharz, das ein thermoplastisches Elastomer enthält, kann z. B. hergestellt werden, indem ein Elastomer dem erwärmten Epoxidharz zugegeben wird, diese vermischt werden, um eine homogene Lösung auszubilden, die Temperatur gesenkt wird, um keine Härtingsreaktion auszulösen, und ein Härter und bei Bedarf ein Härtingsbeschleuniger zugegeben werden. Somit ist das verwendete thermoelastische Elastomer auf Polyester- oder Polyamidbasis vorzugsweise im Epoxidharz bei hohen Temperaturen thermodynamisch löslich, zumindest wenn es zugegeben und gemischt wird. Weiters kann, wenn das lösliche Elastomer eine außergewöhnlich geringe Löslichkeit zeigt, eine ausreichende Wirkung auf die Verbesserung der Klebrigkeit nicht erreicht werden. Somit wird bevorzugt, dass das Elastomer eine Löslichkeit aufweist, die ein gewisses Ausmaß überschreitet.

[0056] Vorzugsweise wird auch ein allgemein bekanntes thermoplastisches Harz als Bestandteil der Komponente [C] zugegeben, so z. B. Polysulfon, Polyethersulfon, Polyetherimid, Polyvinylformal, Polyvinylbutyral, Polyethylenoxid, copolymerisiertes Nylon etc.

[0057] Die Epoxidharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann solche Additive als ein anderes als die zuvor aufgezählten Hochpolymere, als reaktives Verdünnungsmittel, als Kettenverlängerer, als Antioxidans und organische Teilchen, zusätzlich zu den obigen Additiven, als Bestandteile der Komponente [C] enthalten.

[0058] Als Hochpolymer kann ein in Epoxidharz lösliches Hochpolymer für verschiedene Zwecke zugesetzt werden. Spezifisch wird ein reaktives Silicon, wie im Europäischen Patent Nr. 475611 (entspricht JP-A-6-93103) dargelegt, bevorzugt, da es die Zähigkeit und Duktilität des gehärteten Harzes verbessert und wirksam bei der Einstellung des Fließvermögens des ungehärteten Harzes ist.

[0059] Als reaktives Verdünnungsmittel kann eine monofunktionelle Epoxidverbindung vorzugsweise verwendet werden. Es kann z. B. aus Butylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Phenylglycidylether, Kresylglycidylether, p-sec-Butylglycidylether, p-tert-Butylglycidylether etc. ausgewählt werden.

[0060] Als Kettenverlängerer kann vorzugsweise ein Bisphenol verwendet werden. Es kann z. B. aus Bisphenol A, Bisphenol S, Fluorenbisphenol etc. ausgewählt werden.

[0061] Als Antioxidans kann vorzugsweise ein Antioxidans auf Phenolbasis wie z. B. 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT), butyliertes Hydroxyanisol oder Tocopherol oder ein Antioxidans auf Schwefelbasis wie z. B. 3,3'-Thiodipropionat oder Distearyl-3,3'-thiodipropionat vorzugsweise verwendet werden.

[0062] Als organische Teilchen können Feinteilchen eines thermoplastischen Harzes, eines duroplastischen Harzes oder eines Elastomers etc. verwendet werden. Als thermoplastisches Harz können Teilchen eines Polyamidharzes verwendet werden. Als duroplastisches Harz können Teilchen eines gehärteten Epoxidharzes oder Phenolharzes verwendet werden. Als Elastomer können vernetzte Kautschukteilchen und/oder Kautschukteilchen vom Kern-Schale-Typ verwendet werden, worin ein Elastomer wie Butylacrylat-Copolymer mit einem nicht-elastomeren Hochpolymer wie Polymethylacrylat bedeckt ist. Die Verwendung dieser organischen Teilchen dient vorzugsweise dazu, die Zähigkeit und Selbsthaftung an den Wabenstrukturkern zu verbessern.

[0063] Das Kern-Schale-Polymer liegt üblicherweise als kugelige Feinteilchen vor, die aus einer Kernphase und einer Schalenphase bestehen. Ein Kern-Schale-Polymer mit einer Doppelstruktur, die aus einem Kern und einer Schale besteht, und ein Multi-Kern-Schale-Polymer mit einer Multistruktur, die aus einem weichen Kern, einer harten Schalen, einer weichen Schale und einer harten Schale etc. besteht, sind bekannt. Ein Kern-Schale-Polymer mit einer Struktur, die aus einem weichen Kern aus einem Material auf Elastomer-Basis und einer

harten Schale, die dadurch entsteht, indem der Kern mit einem Schalenbestandteil bedeckt und polymerisiert wird, besteht, kann vorzugsweise verwendet werden, da dieses, im Vergleich zu anderen Strukturen, sehr gut in ein Epoxidharz dispergiert werden kann. Materialien, die als Kerne verwendet werden, umfassen z. B. Polybutadien, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutylacrylat, Styrol-Butadien-Polymer, Ethylen-Propylen-Polymer etc. Materialien, die als Schalen verwendet werden, umfassen z. B. Polystyrol, Polyacrylnitril, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polymethylmethacrylat etc. Die Eigenschaften können geändert werden, indem das Copolymerisationsverhältnis geändert wird, und ein Kern-Schale-Polymer mit einer Kautschuk-Phase kann als fester Kautschuk bezeichnet werden.

[0064] Das Kern-Schale-Polymer muss 10 bis 90 Gew.-% Kern- und 90 bis 10 Gew.-% Schalenanteil aufweisen. Beträgt der Kernanteil weniger als 10 Gew.-%, so kann keine ausreichend hohe Festigkeit erreicht werden. Beträgt er mehr als 90 Gew.-%, so können die Kerne nicht perfekt mit den Schalen bedeckt werden, und wenn es mit dem Epoxidharz vermischt wird, steigt die Harzviskosität mit der Zeit an, und der Verbundwerkstoff entwickelt unterschiedliche physikalische Eigenschaften.

[0065] Die Kern-Schale-Kautschuk-Teilchen können in den Verfahren hergestellt werden, die im US-Patent Nr. 4.419.496, dem Europäischen Patent Nr. 45.357 und in JJP-A-Open (Kokai) Nr. 55-94917 offenbart sind. Es können auch im Handel erhältliche Produkte verwendet werden. Im Handel erhältliche Kern-Schale-Polymere umfassen z. B. Paraloid EXL2655 (hergestellt von Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), TR2122 (von Takeda Chemical Industries, Ltd.), EXL-2611, EXL-3387 (von Rohm & Haas) etc. Die Teilchengröße des Kern-Schale-Polymers beträgt vorzugsweise 5 µm oder weniger, noch bevorzugter 1 µm oder weniger. Eine Teilchengröße von mehr als 10 µm wird nicht bevorzugt, da die Teilchen nicht homogen dispergiert sind, um ein heterogenes Produkt auszubilden, wenn die Verstärkungsfasern mit dem Matrixharz imprägniert werden. Insbesondere wird bevorzugt, dass die Teilchengröße 1 µm oder weniger beträgt, da die Faserausrichtung nicht gestört und der Effekt der Verbesserung der Selbsthaftung an den Wabenstrukturkern bemerkenswert ist, selbst wenn in der Verstärkungsfasern der Verbundwerkstoff mit mehr als 50 Vol.-% enthalten ist. Eine geeignete Menge der zugesetzten Kern-Schale-Teilchen liegt bei 1 bis 15 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes. Ist die Menge kleiner als 1 Gewichtsteil, so ist die Wirkung der Verbesserung von Zähigkeit und Selbsthaftung gering, und ist sie größer als 15 Gewichtsteile, so wird die Viskosität der Harzzusammensetzung hoch, wodurch es schwierig wird, die Verstärkungsfasern zu imprägnieren. Ein bevorzugter Bereich liegt bei 3 bis 10 Gewichtsteilen.

[0066] Um homogenes Mischen zu erreichen, wird vorzugsweise ein Teil des in der Endzusammensetzung verwendeten Epoxidharzes mit den Kern-Schale-Teilchen unter Erwärmen vermischt, um eine Mastercharge herzustellen, und danach wird die Mastercharge mit dem restlichen Epoxidharz und anderen Bestandteilen vermischt. Ist die Viskosität der Zusammensetzung als Ganze insgesamt hoch, wie z. B. Epoxidharz, dem fester Acrylnitrilbutadien-Kautschuk zugegeben wurde, so kann sogar durch das direkte Vermischen der Kern-Schale-Kautschuk-Teilchen, die nicht als Mastercharge ausgebildet wurden, ein praktisch ausreichendes Mischen erreicht werden, vorzugsweise da die Scherkraft zum Zeitpunkt des Mischens groß ist.

[0067] Werden die Kern-Schale-Teilchen zugegeben, wenn die folgende Epoxidharzzusammensetzung verwendet wird, so kann die Selbsthaftung an den Wabenstrukturkern beträchtlich verbessert werden. Zumindest die Epoxidharze sind aus den folgenden Bereichen ausgewählt:

Epoxidharz vom Bisphenoltyp	50–80%
Epoxidharz vom Novolakttyp	0–20%
Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan	5–40%

[0068] Das Prepreg der vorliegenden Erfindung umfasst die folgende Struktur, d. h. ein Prepreg, das aus dieser Harzzusammensetzung und Verstärkungsfasern [D] besteht.

[0069] Als Verstärkungsfasern [D] können Glasfasern, Kohlefasern, Aramidfasern, Borfasern, Aluminiumoxidfasern, Siliciumcarbidfasern etc. verwendet werden. Es können zwei oder mehr dieser Fasern als Gemisch verwendet werden. Um ein Produkt mit geringerem Gewicht und höherer Haltbarkeit herzustellen, ist die Verwendung von Kohlefasern besonders bevorzugt. Hinsichtlich der Zugfestigkeit, die für diese Fasern typisch ist, und der hohen Schlagfestigkeit als Wabenstruktur sind hochfeste Kohlefasern mit einer Strangzugfestigkeit von 4,4 GPa oder mehr und 1,7% oder mehr an Zugbruchdehnung noch bevorzugter. Die Strangzugfestigkeit wird in diesem Fall gemäß JIS R 7601 gemessen. Weiters sind hinsichtlich einer hohen Schlagfestigkeit Kohlefasern mit einer Zugdehnung von 1,7% oder mehr insbesondere bevorzugt, und es wird auch bevorzugt, dass der Zugelastizitätsmodul E 2.000 GPa oder mehr und die Zugfestigkeitsenergie 4,0 mm·kp/mm³ oder mehr be-

trägt. Die Zugfestigkeitsenergie wird aus $W = \sigma^2/2E$ berechnet, worin σ die Zugfestigkeit (kp/mm²) gemessen nach JIS R 7601 und E der Elastizitätsmodul ist. Solche Kohlefasern mit hoher Festigkeit und hoher Dehnung umfassen z. B. T700SC, T800H, T1000G etc., hergestellt von Toray Industries, Inc.

[0070] Die Verstärkungsfasern sind nicht auf eine bestimmte Form oder Anordnung festgelegt, und so können z. B. lange Fasern, die in eine Richtung parallel gelegt sind, Towgarne, Gewebe (Stoff), Matten, Strickgewebe, Borten etc. verwendet werden.

[0071] Werden Fasern, die parallel in eine Richtung gelegt sind, verwendet, so ist ein eng geschlitztes Band-Prepreg oder ein Strang-Prepreg oder ein Garn-Prepreg, das durch das Imprägnieren eines Stranges, der von einer Spule abgespult wird, mit Harz erhalten wird, zusätzlich zum breiten Prepreg ebenfalls bevorzugt. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der Wabenstruktur und Leichtigkeit des Herstellungsprozesses wird jedoch ein Prepreg, das als Gewebe ausgebildet ist, am meisten bevorzugt.

[0072] Als Gewebe aus Verstärkungsfasern kann ein herkömmliches zweidimensionales Gewebe verwendet werden. Für das Gewebe ist ein biaxial gewebtes Gewebe, in welchem sich Kette und Schuss gemäß einem gewissen Muster rechteckig überkreuzen, so etwa eine Leinenbindung, Körperbindung oder Satin-Bindung, bevorzugt. Insbesondere eine Leinenbindung ist geeignet, da sie leicht die Bildung eines dünnen Produkts zulässt. Die Webgarne eines Gewebes sind Faserbündel, und vorzugsweise besteht ein Faserbündel aus 2.500 bis 25.000 Filamenten. Ist die Anzahl an Filamenten geringer als 2.500, so können sich die angeordneten Fasern leicht winden und eine Abnahme der Festigkeit verursachen. Gibt es mehr als 25.000, so wird zum Zeitpunkt der Prepreg-Erzeugung oder -Behandlung die Harz Imprägnierung eher unwahrscheinlich, und es bilden sich wahrscheinlich Poren. Ein bevorzugter Bereich besteht aus 2.800 bis 15.000 Filamenten. Insbesondere ein Faserbündel aus mehr als 6.000 Filamenten ist hinsichtlich der höheren Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Verkleidungsplatte bevorzugt. Ähnlich beträgt die Feinheit eines Faserbündels vorzugsweise 1.500 bis 20.000 Denier. Ist die Feinheit geringer als 1.500 Denier, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die angeordneten Fasern winden, beträgt die Feinheit mehr als 20.000 Denier, so ist zum Zeitpunkt der Prepreg-Herstellung oder -Behandlung die Harz Imprägnierung eher unwahrscheinlich.

[0073] In einem Gewebe, in dem im Wesentlichen ungedrehte flache Kohlefaser-Multifilament-Garne, die jeweils aus vielen Kohlefasern bestehen, als Kett- und/oder Schussfäden verwendet werden, bewegen sich die Fasern des Gewebes weniger, und ein Absinken des Oberflächenharzes ist eher unwahrscheinlich, selbst wenn das Gewebe-Prepreg lange Zeit stehen gelassen wird. Somit kann die zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit des Prepregs gehemmt werden. Weiters ist während der Herstellung, wenn die Fasern des Gewebe-Prepregs sich weniger bewegen, ein Absinken des Oberflächenharzes eher unwahrscheinlich. Somit wird die Oberflächenglätte der gehärteten Wabenstruktur-Verkleidungsplatte verbessert. Der Begriff "im Wesentlichen ungedreht" bezeichnet einen Zustand, in welchem das Garn um nicht mehr als eine Drehung pro m gedreht ist. Ein Gewebe, das durch die Verwendung von im Wesentlichen ungedrehten Multifilament-Garnen von 80 bis 1.000 mm, vorzugsweise 100 bis 500 mm, an Integrität, bezogen auf den Hakenabfallwert, gebildet wird, hält die Fasern weniger beweglich, hält die Webgarne wahrscheinlich flach und verbessert die zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit des Prepregs und die Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Verkleidungsplatte.

[0074] Der Hakenabfallwert ist in diesem Fall der Wert, der erhalten wird, indem ein Kohlefaserbündel in einer Atmosphäre von 23°C und 60% Luftfeuchtigkeit vertikal aufgehängt wird, wobei der obere Haken eines Edelstahldrahts mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von 100 mm, der am oberen und am unteren Ende in 20 bis 30 mm lange Abschnitte gebogen ist, an das Faserbündel gehakt wird, wobei der untere Haken mit einem Gewicht von 12 g beladen ist, und die absteigende Entfernung des Gewichts nach 30 Minuten gemessen wird. Ist das Faserbündel gedreht, so ist der Wert kleiner. Im Fall eines Verstärkungsgewebes aus Kohlefasern werden die Filamente eines Faserbündels als Vorläufer miteinander verwickelt, um somit das Kohlefasergarn einstückig zu halten, um dadurch zu verhindern, dass Filamente, die während der Herstellung brechen, um die Walzen herum gefangen werden. Weiters wird durch das Aufbringen eines Schlichtemittels oder die gegenseitige Bindung der Filamente das Kohlefasergarn einstückig gehalten. Die Integrität kann durch Einstellung des gegenseitigen Verwicklungsgrads der Filamente, Abscheidung eines Schlichtemittels sowie Bindung kontrolliert werden. Beträgt der Hakenabfallwert weniger als 80 mm, um eine übermäßig intensive Integrität zu zeigen, so ist es schwierig, den Deckfaktor des Gewebes oder den Deckfaktor des Prepregs, wie später beschrieben, zu vergrößern. Weiters ist die Imprägnierbarkeit des Prepregs eher schlecht. Aus diesem Grund ist die Bildung von Oberflächenlöchern und inneren Öffnungen in der Verkleidungsplatte wahrscheinlich. Beträgt der Hakenabfallwert 1.000 mm oder mehr, so wird die Integrität des Kohlefasergarns schlecht, und da sich wahrscheinlich Flusen bilden, wird auch die Webbarkeit schlecht. Weiters nimmt auch die Festigkeit als Verbundwerkstoff ab. Eine Gewebe aus flachen Kohlefaser-Multifilamentgarnen mit einer Garndicke von 0,05

bis 0,2 mm, einem Verhältnis von Garnbreite zu Garndicke von 30 oder mehr und einem Gewicht des Gewebes von 100 bis 320 g/m² hält Kräuselungen klein, zeigt nur eine geringe Bewegung der Fasern und eine geringe Bewegung des Harzes im Prepreg, das mit dem Harz imprägniert ist, hemmt die zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit des Prepregs und verbessert die Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Verkleidungsplatte. Werden diese flachen Webgarne verwendet, so weist das erhaltene Gewebe eine höhere Faserdichte als herkömmliche Gewebe auf, und ein Prepreg mit geringerer zeitlich bedingter Änderung der Klebrigkeit kann leicht erhalten werden. Die Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Verkleidungsplatte wird ebenfalls verbessert. Beträgt die Dicke des Gewebe-Prepregs 0,15 bis 0,35 mm, so ist die Rauheit auf Basis der gefalteten Webgarne nicht so deutlich sichtbar, und die Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Verkleidungsplatte wird ebenfalls verbessert.

[0075] Eine Gewebe aus solchen flachen Kohlefaser-Multifilamentgarnen kann gemäß dem in JP-A-7-300739 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0076] In der vorliegenden Erfindung beträgt der Harzgehalt des Prepregs vorzugsweise 33 bis 50 Gew.-%. Ist der Harzgehalt niedriger als 33 Gew.-%, so wird die Klebrigkeit des Prepregs wahrscheinlich unzureichend, und es ergeben sich wahrscheinlich Oberflächenlöcher, Harzflecken und Poren in der Verkleidungsplatte. Beträgt der Harzgehalt mehr als 50 Gew.-%, so ist auch die Klebrigkeit wahrscheinlich zu groß, und es ist möglich, dass sich ein Harzfluss ergibt, wenn das Prepreg erzeugt wird. Weiters nimmt auch der Vorteil der Gewichtsverringerung ab, da sich das Gewicht des erzeugten Produkts erhöht. Ein besonders bevorzugter Harzgehalt liegt in einem Bereich von 35 bis 45 Gew.-%.

[0077] In einem Gewebe-Prepreg, das aus den oben angeführten Komponenten besteht, sind die Webmaschinen, die als Hohlräume zwischen Kette und Schuss ausgebildet sind, vorzugsweise geschlossen. Im Fall eines Stoff-Prepregs mit einem Deckfaktor von 96% oder mehr kann leicht eine hergestellte Wabenstrukturplatte erhalten werden, die eine besonders gute Oberflächenglätte zeigt und keine inneren Poren aufweist, und ist der Deckfaktor nicht ausreichend, so werden wahrscheinlich Oberflächenlöcher und innere Poren in der Wabenstrukturplatte gebildet. Ist der Deckfaktor hoch, so kann ein Stoff-Prepreg erhalten werden, das eine gefertigte Platte mit exzellenter Durchbrenneigenschaft ergibt. Überschreitet der Deckfaktor aber 99,9%, so wird dadurch die Drapierbarkeit, die für ein Prepreg wichtig ist, beeinträchtigt. Somit beträgt der für die vorliegende Erfindung geeignete Deckfaktor Kp 96 bis 99,9% und vorzugsweise 97,5 bis 99,9%.

[0078] Der Deckfaktor wird vorzugsweise wie nachfolgend beschrieben gemessen. Zuerst wird ein stereoskopisches Mikroskop, z. B. das von Nikon Corp. hergestellte stereoskopische Mikroskop SMZ-10-1, verwendet, um die Oberfläche eines Prepregs zu fotografieren, während die Rückseite des Prepregs angeleuchtet wird. Somit wird ein lichtübertragenes Muster des Gewebes in den Garnabschnitten schwarz und in den Webmaschinenabschnitten weiß abgebildet. Die Menge des Lichts ist in einem Bereich eingestellt, der keine Lichtflecken verursacht. In der vorliegenden Erfindung wurde das Licht einer von Nikon Corp. hergestellten Double-Arm-Fiber von einer Acrylschicht reflektiert. Die fotografische Vergrößerung wird mit dem 10fachen festgelegt, so dass jeweils 2 bis 20 Schuss- und Kettfäden im Analysebereich der späteren Bildanalyse umfasst sein können. Danach wird das erhaltene Foto mit einer CCD-Kamera (ladungsgekoppeltes Element) fotografiert, um das fotografierte Bild in digitale Daten umzuwandeln, die schwarz und weiß ausdrücken, und die digitalen Daten werden in einem Speicher gespeichert und von einem Bildprozessor analysiert, um den Deckfaktor (C_g) mit Hilfe der folgenden Formel zu berechnen:

$$C_f = ((S_1 - S_2)/S_1) \times 100$$

worin S₁ die gesamte Fläche und S₂ die Fläche der weißen Abschnitte (Webmaschinenabschnitte) ist. Ein ähnlicher Vorgang wird an 10 Stellen desselben Gewebes durchgeführt, und ein Mittelwert davon wird als Deckfaktor ermittelt.

[0079] In der vorliegenden Erfindung wurden als CCD-Kamera und Bildprozessor das von K. K. Pais hergestellte Image-Analyzing-System LA-525 verwendet. Der Analysebereich eines Bildes war von der linken Kante der Kette an der am weitesten links gelegenen Position im Photo bis zur linken Kante der Kette an der am weitesten rechts gelegenen Position im Photo in horizontaler Richtung und von der oberen Kante des Schusses an der am weitesten oben gelegenen Position im Photo bis zur oberen Kante des Schusses an der am weitesten unten gelegenen Position im Photo in vertikaler Richtung definiert, und die jeweils 2 bis 20 Kett- und Schussfäden wurden so angeordnet, dass sie in diesem Bereich enthalten waren. Die digitalen Daten enthalten Zwischenabschnitte zwischen Schwarz und Weiß an den Grenzen zwischen den Webgarnabschnitten (schwarze Abschnitte) und den Webmaschinenabschnitten (weiße Abschnitte). Ein Schwellenwert zur Unter-

scheidung der Zwischenabschnitte in Garnabschnitte und Webmaschenabschnitte wurde festgelegt. Dafür diente ein Gitter mit einem tatsächlichen Deckfaktor von 75% als Modell, und das Bildanalysesystem wurde so standardisiert, dass das Gitter als einen Deckfaktor von 75% aufweisend erkannt wurde. D. h. ein 6 mm breites schwarzes Band wurde auf ein transparentes Papier in Längs- und Querrichtung im Gitter aufgebracht, um ein Modell mit einem Deckfaktor von 75% zu erhalten, und indem die Blende der CCD-Kamera auf 2,8 eingestellt wurde, wurde das Bildanalysesystem LA-525 standardisiert, um somit Abschnitte von 128 oder weniger an gespeicherten Werten als Garnabschnitte zu erkennen (wobei in diesem System der Kontrast von Weiß und Schwarz als Werte von 0 bis 255 Schritten gespeichert wurde).

[0080] Vorzugsweise beträgt der Deckfaktor K_c eines Gewebes 92 bis 99,5%, da der Deckfaktor K_p des zum Zeitpunkt der Prepreg-Herstellung unter Druck gesetzten Prepregs auf diese Weise leicht auf einen Bereich von 96 bis 99,9% eingestellt werden kann.

[0081] Verfahren zum Herstellen eines Prepregs umfassen ein Nassverfahren, in welchem das Matrixharz in einem Lösungsmittel gelöst wird, um seine Viskosität für das Imprägnieren zu senken, ein Heißschmelzverfahren (Trockenverfahren), in welchem das Matrixharz erwärmt wird, um seine Viskosität für das Imprägnieren zu senken, usw. Im Heißschmelzverfahren sind die Verstärkungsfasern an beiden Seiten oder einer Seite eines Films überlappt, wie z. B. Abziehpapier, das mit der Epoxidharzzusammensetzung beschichtet ist, und das Laminat wird für das Imprägnieren mit dem Harz erwärmt und unter Druck gesetzt, um ein Prepreg herzustellen. Dieses Verfahren ist insofern bevorzugt, da der Harzgehalt und die Prepreg-Dicke leicht kontrolliert werden können.

[0082] Zur Herstellung des Prepregs der vorliegenden Erfindung kann eine Vakuumsack-Herstellung, eine Autoklaven-Herstellung unter Verwendung eines Vakuumsacks, eine Pressherstellung etc. eingesetzt werden. Um eine Wabenstruktur mit hoher Leistung zu erhalten, wird die Herstellung in einem Autoklav bevorzugt.

[0083] Als Wabenstrukturkern ist ein Nomex-Wabenstrukturkern aus Aramidpapier, das mit Phenolharz imprägniert ist, besonders bevorzugt, da eine Struktur mit geringem Gewicht und hoher Festigkeit gebildet werden kann. Die Zellgröße beträgt vorzugsweise 3 bis 19 mm. Zusätzlich dazu kann auch eine Aluminium-Wabenstruktur, eine GFRP-Wabenstruktur, eine Graphit-Wabenstruktur etc. verwendet werden.

[0084] In der vorliegenden Erfindung wurde der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung unter Verwendung eines von Rheometrics hergestellten Instruments Modell RDA-II unter den folgenden Bedingungen gemessen:

Betriebsmodus:	dynamischer Modus
Schwingungsfrequenz:	0,5 Hz
Platten:	Parallele Scheiben (25 mm Radius) Abstand 0,83 mm
Messtemperaturbereich:	50–150°C
Aufheizrate:	1,5°C/min
Belastung:	automatisch gesteuert, um das Drehmoment in einem Bereich von 2 bis 200 g·cm zu halten.

[0085] Der Thixotropieindex und die Harzviskosität einer Epoxidharzzusammensetzung wurden ebenfalls unter Verwendung eines von Rheometrics hergestellten Instruments Modell RDA-II unter den folgenden Bedingungen gemessen:

Thixotropiemessbedingungen

Betriebsmodus:	dynamischer Modus
Schwingungsfrequenz:	0,01 Hz–1,0 Hz
Platten:	Parallele Scheiben (25 mm Radius) Abstand 0,83 mm
Messtemperatur (Harztemperatur):	70°C
Belastung:	100%

Harzviskositätsmessbedingungen

Betriebsmodus:	dynamischer Modus
Schwingungsfrequenz:	0,5 Hz
Platten:	Parallele Scheiben (25 mm Radius) Abstand 0,83 mm
Messtemperaturbereich:	50–150°C
Aufheizrate:	1,5°C/min
Belastung:	automatisch gesteuert, um das Drehmoment in einem Bereich von 2 bis 200 g·cm zu halten.

[0086] Als Indikatoren für die Selbsthaftung zwischen einem Wabenstrukturkern und einer Verkleidungsplatte wurden die Zugfestigkeit senkrecht zu den Platten („flatwise tensile strength“, FWT) und die Trommelschälfestigkeit („climbing drum peel strength“, CDP) verwendet. Der für diese Tests verwendete Wabenstrukturkern war ein Nomex Honeycomb SAH1/8-8.9 (SAH1/8-8.0, 12,7 mm Dicke, hergestellt von Showa Hikoki K. K.). Die Laminierung eines gewählten Gewebe-Prepregs war eine symmetrische Laminierung zweier Schichten von $(\pm 45^\circ)/(0^\circ/90^\circ)$, jeweils sowohl am oberen als auch unteren Ende des Wabenstrukturkerns (die äußersten Schichten waren $\pm 45^\circ$). Zum Härten wurde die Probe mit 1,5°C/min auf 180°C erwärmt und 2 Stunden lang in einem Autoklav bei dieser Temperatur gehalten. In diesem Fall wurde zuerst ein Nylonsack angeordnet, um das Laminat auf einer Aluminium-Hilfsmittelfolie zu bedecken, und danach wurden diese in den Autoklav eingebracht, wobei der Sack im Inneren unter Vakuum gehalten wurde. Danach wurde, wenn ein Druck von 1,5 kg/cm² angelegt wurde, das Vakuum im Sack auf atmosphärischen Druck zurückgeführt, und im Anschluss daran wurde der Druck auf 3 kg/cm² angehoben, gefolgt von Erwärmen.

[0087] Die Porosität in einer Verkleidungsplatte wurde mittels Flächenmessung bestimmt. Auf der oberen Seite eines Wabenstrukturkerns wurden Gewebe-Prepreg-Schichten in $(\pm 45^\circ)/(0^\circ/90^\circ)/(0^\circ/90^\circ)/(0^\circ/90^\circ)$ von oben und an der Unterseite des Wabenstrukturkerns wurden Gewebe-Prepreg-Schichten in $(0^\circ/90^\circ)/(0^\circ/90^\circ)/(\pm 45^\circ)$ laminiert, und die Prepreg-Schichten hafteten selbst an den Wabenstrukturkern an und wurden gehärtet. Ein Abschnitt des auf diese Weise erhaltenen Produkts wurde unter Verwendung eines Mikroskops mit 25facher Vergrößerung fotografiert. Ein hergestelltes Wabenstrukturprodukt von etwa 26 cm Länge und etwa 19 cm Breite wurde in die Querrichtung geschnitten, und der Wert, der durch Dividieren der Porenfläche im unteren Verkleidungsplattenabschnitt durch die Querschnittsfläche der Verkleidungsplatte erhalten wurde, wurde als Porosität angenommen. In diesem Fall wurde ein 25,4 mm langer Bereich, in dem die Porosität im gesamten Feld, dessen Querschnitt beobachtet wurde, am höchsten war, ausgewählt, um die Porenfläche zu berechnen.

[0088] Die Oberflächenglätte wurde unter Verwendung eines Oberflächenrauigkeitstesters durch die Herstellung von Wabenstruktur-Verkleidungsplatten, wie sie nachfolgend beschrieben ist, bewertet. Zuerst wurden Prepreg-Schichten auf beiden Seiten eines Wabenstrukturkerns (SAH1/8-8.0, 12,7 mm Dicke, hergestellt von Showa Hikoki K. K.) in zwei Schichten von $(0^\circ/90^\circ)/(\pm 45^\circ)$ (mit $\pm 45^\circ$ als äußerster Schicht) pro Seite auflaminiert, um symmetrisch zur Ebene zu sein. Das Prepreg wurde unter den zuvor erwähnten Härtingsbedingungen gehärtet, während es selbst am Wabenstrukturkern anhaftete. Die Oberflächenrauheit der Wabenstruktur-Verkleidungsplatte auf der Hilfsmittelfolienseite wurde durch den Oberflächenrauigkeitstester SurfTest 301, hergestellt von Mitsutoyo K. K., bestimmt. Eine Länge von 8 mm wurde durch eine Sonde ermittelt, und der Unterschied zwischen der mittleren Höhe der fünf höchsten Punkte und der mittleren Höhe der fünf niedrigsten Punkte innerhalb der Länge wurde erhalten. Dies wurde fünf Mal durchgeführt, wodurch ein Mittelwert erhalten wurde.

[0089] Zur Bewertung der Schlagfestigkeit wurde dieselbe Laminierungsstruktur, wie zuvor für die Ermittlung der Selbsthaftung der Wabenstruktur-Verkleidungsplatte angepasst, verwendet. Es wurde Dynatap 8250 verwendet, und ein Gewicht von 11,3 kg wurde aus einer Höhe von 80 cm fallen gelassen, wonach der Schaden untersucht wurde.

[0090] Um das Hafvermögen eines Prepregs zu bewerten, wurden Prepreg-Schichten durch Druck miteinander verbunden, und es wurde die Schälkraft gemessen. Dieses Messverfahren umfasst viele Parameter wie z. B. Belastung, Geschwindigkeit und Zeit. Diese können z. B. unter Berücksichtigung der Verwendung des Prepregs richtig festgelegt werden. Zur Bewertung der Klebrigkeit in den Beispielen wurde "Instron"-4210-Universal-Testing-Machine (hergestellt von Instron Japan K. K.) als Messinstrument für die Messung unter den folgenden Bedingungen verwendet:

• Probe:	50 × 50 mm
• Beladungsgeschwindigkeit:	1 mm/min
• Verklebelast:	0,12 MPa
• Belastungszeit:	5 ± 2 s
• Schälgeschwindigkeit:	10 mm/min
• Umgebung:	25°C, 50% relative Feuchtigkeit

[0091] Die Drapierbarkeit eines Prepregs wurde bewertet, indem der Biegeelastizitätsmodul des Prepregs gemessen wurde. Der Biegeelastizitätsmodul wurde gemäß JIS K 7074 "Bending Test Methods for Fiber Reinforced Plastics" näherungsweise gemessen. Da ein Prepreg gewöhnlich relativ dünn ist, müssen die Bedingungen geeignet festgelegt werden. In den Beispielen der vorliegenden Erfindung wurde "Instron"-4201-Universal-Testing-Machine (hergestellt von Instron Japan K. K.) als Messinstrument für das Messen unter den folgenden Bedingungen verwendet:

• Probe:	85 mm (Schussrichtung)/15 mm (Schussrichtung)
• Beladungsgeschwindigkeit:	5 mm/min
• Messspannenlänge:	40 mm (L/D = 40/0,06)
• Eindruckkörperdurchmesser:	4 mm
• Umgebung:	25°C, 50% relative Feuchtigkeit

[0092] Die vorliegende Erfindung kann ein Prepreg, das über exzellente Selbsthaftung an die Wabenstruktur verfügt, mit einer hohen Schälfestigkeit der Verkleidungsplatte, wenn diese als Wabenstruktur-Sandwichplatte hergestellt wird, einer geringen Porosität im Inneren der Verkleidungsplatte, geringer Porosität und Löcherbildung an der Oberfläche, exzellenter Oberflächenglätte, geeigneter Klebrigkeit und Drapierbarkeit sowie exzellenter Lagerstabilität bereitstellen. Die vorliegende Erfindung kann auch seine Matrixharzzusammensetzung bereitstellen. Die erhaltene Wabenstruktur-Sandwichplatte verfügt über ausgezeichnete Schlagfestigkeit und Beständigkeit gegen Heißwasser.

[0093] Die vorliegende Erfindung ist nachfolgend in Bezug auf die Beispiele im Detail beschrieben.

Beispiel 1

[0094] 50 Gewichtsteile eines flüssigen Epoxidharzes vom Typ Bisphenol A (Ep828, hergestellt von Yuka Shell Epoxy K. K.), 30 Gewichtsteile eines festen Epoxidharzes vom Kresolnovolaktyp (ESCN220, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) und 4 Gewichtsteile eines Carboxygruppen enthaltenden festen Acrylnitril-butadien-Kautschuks (NIPOL1072, hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.) wurden mit Hilfe eines Kneters bei 80°C für eine Vorreaktion 3 Stunden lang geknetet. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60°C abgekühlt, und es wurden 20 Teile Tetraglycidylaminodiphenylmethan (ELM434, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) und 3 Teile Silica-Feinteilchen, die mit Trimethylsilylgruppen (Aerosil R812, hergestellt von Degussa) oberflächenbehandelt worden waren, zugegeben, und das Gemisch wurde 1 Stunde lang für eine Vorreaktion geknetet. Als Härter wurden 40 Gewichtsteile 4,4'-Aminodiphenylsulfon zugegeben, und das Gemisch wurde bei 60°C 30 Minuten lang gerührt, um eine Epoxidharzzusammensetzung zu erzeugen. Der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C 11 Pa bei 95°C betrug, während der Maximalwert 34 Pa bei 70°C betrug. $\log_{10} (G'_{\max}/G'_{\min})$ betrug 0,49. Selbst in einem breiteren Temperaturbereich von 70 °C bis 130°C waren die Maximal- und Minimalwerte von G' dieselben. Der Thixotropieindex der Epoxidharzzusammensetzung betrug 13 bei 70°C. Die Viskosität der Epoxidharzzusammensetzung wurde gemessen, und es wurde herausgefunden, dass die Viskosität bei 80°C 200 Poise betrug, während die Minimalviskosität bei 90 Poise lag. Die Harzzusammensetzung wurde bei 180°C 2 Stunden lang gehärtet, und die Tg des Harzes wurde mit 216°C bestimmt.

[0095] Abziehpapier wurde mit der Harzzusammensetzung bei 65°C beschichtet, um einen Harzfilm von 66 g/m² Harzgewicht zu erzeugen. Der Harzfilm wurde in eine Prepreg-Maschine eingebracht, und dort wurde ein Leinenbindungsstoff aus Kohlefasern (190 g/m² Gewicht und 98,7% Deckfaktor Kc des Gewebes), hergestellt von Toray Industries, Inc., der durch Kohlefasern T700SC-12K (12.000 Fasern, 7.200 Denier Feinheit, 254 mm Hakenabfallwert) mit 4,9 GPa Strangzugfestigkeit, 2,3 GP Zugelastizitätsmodul und 2,1% Zugbruchdehnung gebildet wurde, auf beiden Seiten mit dem Harz imprägniert, um ein Prepreg zu erhalten. Die Imprägnierungstemperatur betrug 100°C. Der Deckfaktor Kp des erzeugten Prepregs betrug 99,6%.

[0096] Ein Laminat aus einem Wabenstrukturkern und dem Prepreg wurde auf einer Aluminiumfolie angeord-

net, wobei ein Fluorharzfilm darauf aufgebracht wurde, und das Laminat wurde mit einem Nylonfilm vakuumverpackt und in einem Autoklav verarbeitet. Zwischen dem Prepreg und dem Wabenstrukturkern war kein Haftfilm vorhanden, und das Prepreg wurde so gehärtet, dass es direkt an den Wabenstrukturkern anhaftete. Die Zugfestigkeit der so erhaltenen Wabenstruktur-Sandwichplatte senkrecht zu den Schichten wurde mit 3,76 MPa gemessen. Weiters wurde gemäß ASTM D 1781 ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 16,2 Pfund·Zoll/3 Zoll Breite.

[0097] Um die Porosität der unteren Verkleidungsplatte zu erhalten, wurde ein Querschnitt der Sandwichplatte mit Sandpapier und Aluminiumoxidpulver poliert und mit einem optischen Mikroskop fotografiert. Vom Foto wurde die Porosität mit 0,1% ermittelt. Die Oberflächenrauheit der Wabenstruktur-Sandwichplatte auf der Hilfsmittelseite wurde gemessen und mit exzellenten 5,6 µm bewertet.

[0098] Die Klebrigkeit des Prepregs vor dem Laminieren wurde mit 0,15 MPa gemessen. Die Drapierbarkeit wurde ebenfalls bewertet und mit moderaten 3,1 GPa bestimmt. Das Prepreg wurde in einer Umgebung von 25°C und 50% relativer Feuchtigkeit 10 Stunden lang stehen gelassen, wonach die Klebrigkeit mit 0,11 MPa gemessen wurde.

Vergleichsbeispiel 1

[0099] Eine Harzzusammensetzung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, nur dass keine Silica-Feinteilchen zugegeben wurden. Der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C niedrige 2,4 Pa bei 100°C betrug, während der Maximalwert 28 Pa bei 70°C betrug. $\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min})$ betrug 1,07. Der Minimalwert in einem Bereich von 70°C bis 130°C betrug 1,2 Pa bei 115°C, und der Maximalwert 28 Pa bei 70°C.

[0100] Danach wurde ein Prepreg erhalten, wie dies in Beispiel 1 beschrieben ist. Der Deckfaktor K_p des Prepregs betrug 97,9%. Die Klebrigkeit des Prepregs wurde mit 0,17 MPa gemessen. Weiters wurde die Drapierbarkeit gemessen und mit 2,7 GPa festgestellt. Das Prepreg wurde in einer Umgebung mit 25°C und 50% relativer Feuchtigkeit 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde festgestellt, dass die Klebrigkeit beträchtlich auf 0,03 MPa gesunken war.

[0101] Die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte, die wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten wurde, senkrecht auf die Schichten wurde mit 1,73 MPa gemessen. Darüber hinaus wurde gemäß ASTM D 1781 ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 8,5 Pfund·Zoll/3 Zoll Breite.

[0102] Um die Porosität der unteren Verkleidungsplatte zu erhalten, wurde ein Querschnitt der Sandwichplatte mit Sandpapier und Aluminiumoxidpulver poliert und mit einem optischen Mikroskop fotografiert. Vom Foto wurde die Porosität mit 1,5% ermittelt. Die Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Sandwichplatte wurde gemessen und mit unzureichenden 35,3 µm bewertet.

Vergleichsbeispiel 2

[0103] 30 Gewichtsteile festes Epoxidharz vom Kresolnovolaktyp (ESCN220, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) und 8,5 Gewichtsteile Carboxygruppen enthaltender fester Acrylnitrilbutadien-Kautschuk (NIPOL1072, hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.) wurde mit einem Knetter 1 Stunde lang bei 40 bis 50°C geknetet. Bei dieser Temperatur war die Vorreaktion zwischen den Carboxy- und den Epoxygruppen unzureichend. In diesem Zustand wurden 50 Gewichtsteile flüssiges Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (Ep828, hergestellt von Yuka Shell Epoxy K. K.) und 20 Gewichtsteile Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan (ELM434, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) zugesetzt, und das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei 60°C geknetet. Weiters wurden als Härter 40 Gewichtsteile 4,4'-Diaminodiphenylsulfon zugesetzt, und das Gemisch wurde 30 Minuten lang bei 60°C gerührt, um eine Epoxidharzzusammensetzung zu erzeugen. Der Lagersteifigkeitsmodul G' dieser Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C 10 Pa bei 100°C betrug, während der Maximalwert 220 Pa bei 70°C betrug. $\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min})$ betrug 1,35. Der Minimalwert in einem Bereich von 70°C bis 130°C betrug 3,9 Pa bei 115°C und der Maximalwert 220 Pa bei 70°C.

[0104] Die Harzzusammensetzung wurde verwendet, um ein Prepreg, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu erhalten. Da die Harzviskosität jedoch hoch war, wurde die Harzbeschichtung bei 75°C durchgeführt. Trotz der Temperatur war es schwierig, einen Film zu erzeugen, und einigen Abschnitten fehlte Harz. Die Fläche, die

keine Abschnitte aufwies, denen Harz fehlte, wurde zur Herstellung eines Prepregs verwendet. Der Deckfaktor K_p des Prepregs betrug 98,1%. Die Klebrigkeit des Prepregs wurde mit 0,18 MPa gemessen. Weiters wurde die Drapierbarkeit mit 3,1 GPa gemessen. Das Prepreg wurde in einer Umgebung von 25°C mit einer relativen Feuchtigkeit von 50% 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde festgestellt, dass die Klebrigkeit sich beträchtlich auf 0,04 MPa gesenkt hatte.

[0105] Die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte, die wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten wurde, senkrecht auf die Schichten wurde mit 0,83 MPa gemessen. Darüber hinaus wurde gemäß ASTM D 1781 ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 7,1 Pfund·Zoll/3 Zoll Breite.

[0106] Um die Porosität der unteren Verkleidungsplatte zu erhalten, wurde ein Querschnitt der Sandwichplatte mit Sandpapier und Aluminiumoxidpulver poliert und mit einem optischen Mikroskop fotografiert. Vom Foto wurde die Porosität mit 0,4% ermittelt. Die Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Sandwichplatte wurde gemessen und mit unzureichenden 25,1 μm bewertet.

Beispiel 2

[0107] 40 Gewichtsteile eines flüssigen Epoxidharzes vom Typ Bisphenol F (Epc830, hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 30 Gewichtsteile eines bromierten festen Epoxidharzes vom Bisphenol-A-Typ (Epc152, hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) und 5 Gewichtsteile eines Carboxygruppen enthaltenden festen Acrylnitrilbutadien-Kautschuks (NIPOL1472HV, hergestellt von Zeon Chemical) wurden mit Hilfe eines Kneters bei 80°C für eine Vorreaktion 3 Stunden lang geknetet. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60°C abgekühlt, und es wurden 30 Gewichtsteile Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan (ELM434, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) und 4 Gewichtsteile Silica-Feinteilchen, die mit Dimethylsilicongruppen (Aerosil KY200, hergestellt von Nippon Aerosil) oberflächenbehandelt worden waren, zugegeben, und das Gemisch wurde 1 Stunde lang für eine Vorreaktion geknetet. In diesem Stadium wurden 40 Teile 4,4'-Diaminodiphenylsulfon zugegeben, und das Gemisch wurde bei 60°C 30 Minuten lang gerührt, um eine Epoxidharzzusammensetzung zu erzeugen. Der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C 80 Pa bei 95°C betrug, während der Maximalwert 120 Pa bei 70°C betrug. $\log_{10}(G'_{\text{max}}/G'_{\text{min}})$ betrug 0,17. Weiters waren die Maximal- und Minimalwerte in einem Temperaturbereich von 70°C bis 130°C dieselben. Der Thixotropieindex der Epoxidharzzusammensetzung betrug bei 70°C 10. Die Viskosität der Epoxidharzzusammensetzung wurde gemessen, und es wurde herausgefunden, dass die Viskosität bei 80°C 300 Poise betrug, während die Minimalviskosität bei 70 Poise lag. Die Harzzusammensetzung wurde bei 180°C 2 Stunden lang gehärtet, und die T_g des Harzes betrug 208°C.

[0108] Abziehpapier wurde mit der Harzzusammensetzung bei 70°C beschichtet, um einen Harzfilm von 66 g/m² Harzgewicht zu erzeugen. Der Harzfilm wurde in eine Prepreg-Maschine eingebracht, und dort wurde ein Leinenbindungsstoff aus Kohlefasern (190 g/m² Gewicht), hergestellt von Toray Industries, Inc., der durch Kohlefasern T700SC-12K mit 4,9 GPa Strangzugfestigkeit gebildet wurde, auf beiden Seiten mit dem Harz imprägniert, um ein Prepreg zu erhalten. Die Imprägnierungstemperatur betrug 100°C. Der Deckfaktor K_p des Prepregs betrug 99,6%.

[0109] Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte senkrecht auf die Schichten, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 3,72 MPa gemessen. Gemäß ASTM D 1781 wurde ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 14,3 Pfund·Zoll/3 Zoll Breite. Die Porosität in der unteren Verkleidungsplatte betrug 0,2%. Die Oberflächenglätte der Wabenstruktur-Sandwichplatte wurde mit hervorragenden 9,7 μm gemessen.

[0110] Die Klebrigkeit des Prepregs vor der Laminierung wurde mit 0,14 MPa gemessen. Weiters wurde die Drapierbarkeit mit angemessenen 2,9 GPa gemessen. Das Prepreg wurde in einer Umgebung von 25°C mit einer relativen Feuchtigkeit von 50% 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde die Klebrigkeit mit 0,10 MPa festgestellt.

Vergleichsbeispiel 3

[0111] Eine Harzzusammensetzung wurde wie in Beispiel 2 beschrieben erhalten, nur dass 0,8 Gewichtsteile Silica-Feinteilchen Aerosil RY200 und 2,7 Gewichtsteile fester Kautschuk NIPOL1472HV verwendet wurden. Der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C 2,4

Pa bei 100°C betrug, während der Maximalwert 30 Pa bei 70°C betrug. $\log_{10} (G'_{\max}/G'_{\min})$ betrug 1,10. Weiters betrug der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 130°C 1,9 Pa bei 110°C und der Maximalwert 30 Pa bei 70°C. Der Thixotropieindex des Epoxidharzes betrug bei 70°C 2,2. Darüber hinaus wurde die Viskosität der Epoxidharzzusammensetzung gemessen und mit 240 Poise bei 80°C festgestellt, während die Minimalviskosität 15 Poise betrug. Die Harzzusammensetzung wurde 2 Stunden lang bei 180°C gehärtet, und die Tg des Harzes mit 218°C gemessen.

[0112] Danach wurde ein Prepreg erhalten, wie dies in Beispiel 2 beschrieben ist. Der Deckfaktor Kp des Prepregs betrug 99,0%. Die Klebrigkeit des Prepregs wurde mit 0,15 MPa gemessen. Es wurde die Drapierbarkeit gemessen und mit 2,8 GPa festgestellt. Das Prepreg wurde in einer Umgebung mit 25°C und 50% relativer Feuchtigkeit 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde festgestellt, dass die Klebrigkeit beträchtlich auf 0,04 MPa gesunken war.

[0113] Die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte, die wie in Beispiel 2 beschrieben erhalten wurde, senkrecht auf die Schichten wurde mit 1,52 MPa gemessen. Darüber hinaus wurde gemäß ASTM D 1781 ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 6,5 Pfund-Zoll/3 Zoll Breite. Die Porosität in der unteren Verkleidungsplatte betrug 1,6%. Die Oberflächenglätte wurde mit 32,9 µm als unzureichend gemessen.

Vergleichsbeispiel 4

[0114] Eine Harzzusammensetzung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, dass anstelle des festen Kautschuks 5 Gewichtsteile flüssiger Kautschuk CTBN1300 verwendet wurden. Der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C 1,1 Pa bei 100°C betrug, während der Maximalwert 34 Pa bei 70°C betrug. $\log_{10} (G'_{\max}/G'_{\min})$ betrug 1,49. Weiters betrug der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 130°C 0,8 Pa bei 125°C und der Maximalwert 34 Pa bei 70°C. Der Thixotropieindex der Epoxidharzzusammensetzung betrug bei 70°C 4,2. Darüber hinaus wurde die Viskosität der Epoxidharzzusammensetzung gemessen und mit 100 Poise bei 80°C gemessen, während die Minimalviskosität 10 Poise betrug. Die Harzzusammensetzung wurde 2 Stunden lang bei 180°C gehärtet, und die Tg des Harzes mit 201°C gemessen.

[0115] Danach wurde ein Prepreg erhalten, wie dies in Beispiel 2 beschrieben ist. Der Deckfaktor des Prepregs betrug 98,6%. Die Klebrigkeit des Prepregs wurde mit 0,11 MPa gemessen. Es wurde die Drapierbarkeit gemessen und mit 2,7 GPa festgestellt. Das Prepreg wurde in einer Umgebung mit 25°C und 50% relativer Feuchtigkeit 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde festgestellt, dass die Klebrigkeit beträchtlich auf 0,01 MPa gesunken war.

[0116] Die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte, die wie in Beispiel 2 beschrieben erhalten wurde, senkrecht auf die Schichten wurde mit 1,38 MPa gemessen. Darüber hinaus wurde gemäß ASTM D 1781 ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 3,9 Pfund-Zoll/3 Zoll Breite. Die Porosität in der unteren Verkleidungsplatte betrug 3,5%. Die Oberflächenglätte wurde mit 38,2 µm als unzureichend gemessen.

Beispiel 3

[0117] 20 Gewichtsteile eines flüssigen Epoxidharzes vom Typ Bisphenol A (Ep828, hergestellt von Yuka Shell Epoxy K. K.), 30 Gewichtsteile eines festen Epoxidharzes vom Kresolnovolaktyp (ESCN220, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) und 5 Gewichtsteile eines Carboxygruppen enthaltenden festen Acrylnitril-butadien-Kautschuks (NIPOL1702, hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.) wurden mit Hilfe eines Kneters 1 Stunde lang bei 40 bis 50°C geknetet. In diesem Stadium wurden 30 Gewichtsteile flüssiges Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (Ep828, hergestellt von Yuka Shell Epoxy K. K.), 20 Gewichtsteile Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan (ELM434, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) und 5 Gewichtsteile Silica-Feinteilchen, die mit Trimethylsilylgruppen (Aerosil R812, hergestellt von Degussa) oberflächenbehandelt worden waren, zugegeben, und das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei 60°C geknetet. Als Härter wurden weiters 40 Gewichtsteile 4,4'-Diaminodiphenylsulfon zugegeben, und das Gemisch wurde bei 60°C 30 Minuten lang gerührt, um eine Epoxidharzzusammensetzung zu erzeugen. Der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C 10 Pa bei 95°C betrug, während der Maximalwert 45 Pa bei 70°C betrug. $\log_{10} (G'_{\max}/G'_{\min})$ betrug 0,65. Weiters waren die Maximal- und Minimalwerte von G' in einem breiteren

Temperaturbereich von 70°C bis 130°C dieselben. Der Thixotropieindex der Epoxidharzzusammensetzung betrug bei 70°C 15. Die Viskosität der Epoxidharzzusammensetzung wurde gemessen, und es wurde herausgefunden, dass die Viskosität bei 80°C 250 Poise betrug, während die Minimalviskosität bei 110 Poise lag. Die Harzzusammensetzung wurde bei 180°C 2 Stunden lang gehärtet, und die Tg des Harzes wurde mit 215°C ermittelt.

[0118] Abziehpapier wurde mit der Harzzusammensetzung bei 65°C beschichtet, um einen Harzfilm von 66 g/m² Harzgewicht zu erzeugen. Der Harzfilm wurde in eine Prepreg-Maschine eingebracht, und dort wurde ein Leinenbindungsstoff aus Kohlefasern (190 g/m² Gewicht und 98,7% Deckfaktor Kc des Gewebes), hergestellt von Toray Industries, Inc., der durch Kohlefasern T700SC-12K (12.000 Fasern, 7.200 Denier) mit 4,9 GPa Strangzugfestigkeit, 2,3 GPa Zugelastizitätsmodul und 2,1% Zugbruchdehnung gebildet wurde, auf beiden Seiten mit dem Harz imprägniert, um ein Prepreg zu erhalten. Die Imprägnierungstemperatur betrug 100°C. Der Deckfaktor Kp des erzeugten Prepregs betrug 99,5%.

[0119] Die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte senkrecht auf die Schichten wurde mit 3,59 MPa gemessen. Gemäß ASTM D 1781 wurde weiters ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 14,5 Pfund-Zoll/3 Zoll Breite. Die Porosität in der unteren Verkleidungsplatte betrug 0,4%. Die Oberflächenglätte auf der Hilfsmittelseite wurde gemessen und mit 8,8 µm Glätte als gut befunden.

[0120] Die Klebrigkeit des Prepregs vor der Laminierbehandlung wurde mit 0,14 MPa gemessen. Es wurde auch die Drapierbarkeit bewertet und mit 3,8 GPa festgestellt. Das Prepreg wurde in einer Umgebung von 25°C mit einer relativen Feuchtigkeit von 50% 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde die Klebrigkeit mit 0,07 MPa festgestellt.

Beispiel 4

[0121] Es wurde ein Prepreg, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhalten, mit der Ausnahme, dass ein Kohlefasergewebe "Torayca" CO7373Z (193 g/m² Gewicht, 92,1% Deckfaktor Kc des Gewebes), hergestellt von Toray Industries, gebildet aus Kohlefasern T3003K (94 mm Hakenabfallwert) mit 3,51 GPa Strangzugfestigkeit, als Kohlefasergewebe verwendet wurde. Der Deckfaktor des Prepregs betrug 97,5%. Die Klebrigkeit des Prepregs wurde mit 30,12 MPa gemessen, die Drapierbarkeit mit 3,8 GPa. Das Prepreg wurde in einer Umgebung von 25°C mit einer relativen Feuchtigkeit von 50% 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde die Klebrigkeit mit 0,07 MPa festgestellt.

[0122] Die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte senkrecht auf die Schichten wurde mit 3,46 MPa gemessen. Gemäß ASTM D 1781 wurde weiters ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 15,0 Pfund-Zoll/3 Zoll Breite. Die Porosität in der unteren Verkleidungsplatte betrug 0,2%. Die Oberflächenglätte auf der Hilfsmittelseite wurde mit 10,4 µm gemessen.

[0123] Die Schlagfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte war niedriger als jene in Beispiel 1. In der Platte des Beispiels 4 drang das Gewicht durch die Platte bis zur Rückseite, aber im Fall der Platte des Beispiels 1 zeigte nur die oberste Verkleidung Risse.

Beispiel 5

[0124] 6 Gewichtsteile Kern-Schale-Kautschuk-Teilchen EXL-2655 wurden einer Epoxidharzzusammensetzung zugesetzt, die aus 30 Gewichtsteilen Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan (ELM434, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 45 Gewichtsteilen Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (Ep828, hergestellt von Yuka Shell Epoxy K. K.) und 25 Gewichtsteilen Epoxidharz vom Bisphenol-A-Typ (EP1001, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) bestand. Als Additive wurden 3 Gewichtsteile Silica-Feinteilchen, die mit Trimethylsilylgruppen (Aerosil R812, hergestellt von Degussa) oberflächenbehandelt worden waren, und 3,8 Gewichtsteile Carboxygruppen enthaltender Acrylnitrilbutadien-Kautschuk (NIPOL1472HV, hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.) zugesetzt, und das Gemisch wurde mit einem Knetter geknetet. Als Härter wurden 34 Gewichtsteile 4,4'-Diaminodiphenylsulfon zugegeben. Der Lagersteifigkeitsmodul G' der Harzzusammensetzung wurde mittels paralleler Platten mit 0,5 Hz gemessen, und es wurde herausgefunden, dass der Minimalwert in einem Temperaturbereich von 70°C bis 100°C 12 Pa bei 95°C betrug, während der Maximalwert 67 Pa bei 70°C betrug. log₁₀ (G'max/G'min) betrug 0,75. Weiters waren die Maximal- und Minimalwerte von G' in einem breiteren Temperaturbereich von 70°C bis 130°C dieselben. Der Thixotropieindex der Epoxidharzzusammensetzung betrug bei 70°C 15,0. Die Viskosität der Epoxidharzzusammensetzung wurde gemessen, und es wurde herausgefunden, dass die Viskosität bei 80°C 380 Poise betrug, während die Minimalviskosität bei 210 Poise lag. Die

Harzzusammensetzung wurde bei 180°C 2 Stunden lang gehärtet, und die Tg des Harzes wurde mit 190°C ermittelt.

[0125] Aus der Epoxdiharzzusammensetzung wurden ein Prepreg und ein gleichzeitig gehärtetes Wabenstrukturprodukt hergestellt. Die Zugfestigkeit der Wabenstruktur-Sandwichplatte senkrecht auf die Schichten wurde mit 3,89 MPa gemessen. Gemäß ASTM D 1781 wurde weiters ein Trommelschälversuch durchgeführt, und es zeigte sich eine Schälfestigkeit von 20,1 Pfund-Zoll/3 Zoll Breite. Die Porosität in der unteren Verkleidungsplatte betrug 0,1%. Die Oberflächenrauheit auf der Hilfsmittelseite wurde mit guten 7,4 µm Glätte gemessen.

[0126] Die Klebrigkeit des Prepregs vor der Laminierbehandlung wurde mit 0,12 MPa gemessen. Es wurde auch die Drapierbarkeit bewertet und mit 3,2 GPa festgestellt. Das Prepreg wurde in einer Umgebung von 25°C mit einer relativen Feuchtigkeit von 50% 10 Tage lang stehen gelassen, danach wurde die Klebrigkeit mit 0,10 MPa festgestellt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0127] Das Prepreg der vorliegenden Erfindung besitzt gute Selbsthaftung an den Wabenstrukturkern und ergibt ein gutes Produkt mit einer geringen Porosität der Verkleidungsplatten der Wabenstruktur. Weiters verfügt es über exzellente Klebrigkeit und nur geringe zeitlich bedingte Änderung der Klebrigkeit, und wenn es als Verkleidungsplatten der Wabenstruktur verwendet wird, kann ein Formprodukt mit weniger Vertiefungen und Beulen auf den Oberflächen der Verkleidungsplatte erzeugt werden. Aus diesem Grund kann der faserverstärkte Verbundwerkstoff der vorliegenden Erfindung weithin für Flugzeuge, Kraftfahrzeuge und andere gewerbliche Anwendungen, besonders als Strukturmaterial für Flugzeuge, eingesetzt werden, da er über exzellente mechanische Eigenschaften verfügt.

	Beispiel				
	1	2	3	4	5
ELM 434	20	30	20	20	30
Ep 828	50		50	50	45
Epc 830		40			
Epc 152		30			
ESCN 220	30		30	30	
Ep 1001					25
NIPOL1072 (fester Kautschuk)	4,0		5,0	4,0	
NIPOL1472HV (fester Kautschuk)		5,0			3,8
HycarCTBN1300x13 (flüssiger Kautschuk)					
Aerosil R812	3		5	3	3
Aerosil RY200		4			
Aerosil 380					
Kern-Schale-Kautschuk EXL-2655					6
4,4'-DDS	40	40	40	40	34
Lagersteifigkeitsmodul G' bei 70° bis 100 °C					
Maximalwert G' max (Pa)	34	120	45	34	67
Minimalwert G' min (Pa)	11	80	10	11	12
Log (G' max/G' min)	0,49	0,17	0,65	0,49	0,75
Thixotropieindex ¹⁾	13	10	15	13	15
Viskosität bei 80 °C (Poise)	200	300	250	200	380
Minimalviskosität (Poise)	90	70	110	90	210
CF-Gewebetyp	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T300-3K	T700-12K
Prepreg-Deckfaktor (%)	99,6	99,6	99,5	97,5	98,3
Klebrigkeit (MP1)	0-Tage	0,15	0,14	0,14	0,12
	10-Tage	0,11	0,10	0,07	0,07
Drapierbarkeit (GPa)	3,1	2,9	3,8	3,8	3,2
Zugfestigkeit senkrecht auf Schichten (MPa)	3,76	3,72	3,59	3,46	3,89
Schälfestigkeit (Pfund-Zoll/3 Zoll) ⁴⁾	16,2	14,3	14,5	15,0	20,1
Porosität in der Verkleidungsplatte (%)	0,1	0,2	0,4	0,2	0,1
Oberflächenrauheit der Verkleidungsplatte (um)	5,6	9,7	8,8	10,4	7,4
Wasserabsorptionskoeffizient (Gew.-%) ²⁾	1,4	1,3	1,4	1,4	1,5
H/W Druckfestigkeit ³⁾ (MPa)	517	559	517	510	406
Tg von gehärtetem Harz (°C)	216	208	215	216	190

	Beispiel .			
	6	7	8	9
ELM 434	40	40	40	40
Ep 828	30	30	30	30
Epc 830	10	10	10	10
Epc 152				
ESCN 220	20	20	20	20
Ep 1001				
NIPOL1072 (fester Kautschuk)	4,5	4,5		
NIPOL1472HV (fester Kautschuk)			4,5	4,5
HycarCTBN1300x13 (flüssiger Kautschuk)				
Aerosil R812	5	5	10	
Aerosil RY200				
Aerosil 380				5
Kern-Schale-Kautschuk EXL-2655				
4,4'-DDS	40	40	40	40
Lagersteifigkeitsmodul G' bei 70° bis 100 °C				
Maximalwert G' max (Pa)	70	70	250	120
Minimalwert G' min (Pa)	24	24	110	50
Log (G' max/G' min)	0,46	0,46	0,36	0,38
Thixotropieindex ¹⁾	14	14	32	13
Viskosität bei 80 °C (Poise)	210	210	320	190
Minimalviskosität (Poise)	80	80	130	80
CF-Gewebetyp	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K
Prepreg-Deckfaktor (%)	99,5	95,2	99,4	95,2
Klebrigkeit (MP1)	0-Tage	0,15	0,15	0,15
	10-Tage	0,11	0,10	0,08
Drapierbarkeit (GPa)	3,1	3,1	3,6	3,2
Zugfestigkeit senkrecht auf Schichten (MPa)	3,44	3,39	2,58	3,04
Schälfestigkeit (Pfund-Zoll/3 Zoll) ⁴⁾	15,5	15,4	11,0	14,3
Porosität in der Verkleidungsplatte (%)	0,2	0,5	0,2	0,6
Oberflächenrauheit der Verkleidungsplatte (um)	9,6	10,8	7,7	11,3
Wasserabsorptionskoeffizient (Gew.-%) ²⁾	1,4	1,4	1,2	1,7
H/W Druckfestigkeit ³⁾ (MPa)	524	520	530	419
Tg von gehärtetem Harz (°C)	218	218	217	216

	Vergleichsbeispiel			
	1	2	3	4
ELM 434	20	20	30	30
Ep 828	50	50		
Epc 830			40	40
Epc 152			30	30
ESCN 220	30	30		
Ep 1001				
NIPOL1072 (fester Kautschuk)	4,0	8,5		
NIPOL1472HV (fester Kautschuk)			2,7	
HycarCTBN1300x13 (flüssiger Kautschuk)				5
Aerosil R812				
Aerosil RY200			0,8	4
Aerosil 380				
Kern-Schale-Kautschuk EXL-2655				
4,4'-DDS	40	40	40	40
Lagersteifigkeitsmodul G' bei 70° bis 100 °C				
Maximalwert G' max (Pa)	28	220	30	34
Minimalwert G' min (Pa)	2,4	10	2,4	1,1
Log (G' max/G' min)	1,07	1,35	1,10	1,49
Thixotropieindex ¹⁾	1,9	2,1	2,2	4,2
Viskosität bei 80 °C (Poise)	76	520	240	100
Minimalviskosität (Poise)	5	85	15	10
CF-Gewebetyp	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K
Prepreg-Deckfaktor (%)	97,9	98,1	99,0	98,6
Klebrigkeit (MP1)	0-Tage	0,17	0,18	0,15
	10-Tage	0,03	0,04	0,04
Drapierbarkeit (GPa)	2,7	3,1	2,8	2,7
Zugfestigkeit senkrecht auf Schichten (MPa)	1,73	0,83	1,52	1,38
Schälfestigkeit (Pfund-Zoll/3 Zoll) ⁴⁾	8,5	7,1	6,5	3,9
Porosität in der Verkleidungsplatte (%)	1,5	0,4	1,6	3,5
Oberflächenrauheit der Verkleidungsplatte (um)	35,3	25,1	32,9	38,2
Wasserabsorptionskoeffizient (Gew.-%) ²⁾	1,4	1,4	1,4	1,4
H/W Druckfestigkeit ³⁾ (MPa)	509	398	516	411
Tg von gehärtetem Harz (°C)	215	214	218	201

¹⁾Viskositätsverhältnis gemessen bei 70°C bei 100% Belastung ($\eta_{0,01}/\eta_{1,0}$)

²⁾Wasserabsorptionskoeffizient von CRF nach 2-wöchiger Immersion in heißem Wasser bei 160 F

³⁾CRFP-Druckfestigkeit bei 200 F nach 2-wöchiger Immersion in heißem Wasser bei 160 F (gemessen nach ASTM D 695)

⁴⁾gemessen nach Trommelschältest (ASTM D 1781)

Patentansprüche

1. Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff, wobei die Harzzusammensetzung Folgendes umfasst: [A] eine Epoxidharzkomponente, die 30 bis 80 Gew.-% Epoxidharz vom Bisphenoltyp, 0 bis 35 Gew.-% Epoxidharz vom Novolaktyp und 10 bis 45 Gew.-% Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidharzkomponente, umfasst, [B] einen Härter, der ein Isomer von Diaminodiphenylmethan oder Diaminodiphenylsulfon ist, und [C] Additive, die ein anorganisches Material aus Primärteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm oder weniger umfassen; worin der Lagersteifigkeitsmodul G', gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5 Hz, während einer Temperaturerhöhung ausgehend von 50°C mit 1,5°C/min im gesamten Bereich von 70°C bis 100°C im Bereich von 5 bis 200 Pa liegt.

2. Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff, wobei die Harzzusammensetzung

Folgendes umfasst: [A] eine Epoxidharzkomponente, die 30 bis 80 Gew.-% Epoxidharz vom Bisphenoltyp, 0 bis 35 Gew.-% Epoxidharz vom Novolaktyp und 10 bis 45 Gew.-% Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidharzkomponente, umfasst, [B] einen Härter, der ein Isomer von Diaminodiphenylmethan oder Diaminodiphenylsulfon ist, und [C] Additive, die ein anorganisches Material aus Primärteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm oder weniger umfassen; worin der minimale Lagersteifigkeitsmodul $G'_{\min}$ und der maximale Lagersteifigkeitsmodul $G'_{\max}$ bei 70°C bis 100°C, gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5 Hz, während einer Temperaturerhöhung ausgehend von 50°C mit 1,5°C/min der folgenden Gleichung genügen:

$$\log_{10}(G'_{\max}/G'_{\min}) \leq 0,9.$$

3. Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff, wobei die Harzzusammensetzung Folgendes umfasst: [A] eine Epoxidharzkomponente, die 30 bis 80 Gew.-% Epoxidharz vom Bisphenoltyp, 0 bis 35 Gew.-% Epoxidharz vom Novolaktyp und 10 bis 45 Gew.-% Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidharzkomponente, umfasst, [B] einen Härter, der ein Isomer von Diaminodiphenylmethan oder Diaminodiphenylsulfon ist, und [C] Additive, die ein anorganisches Material aus Primärteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm oder weniger umfassen; worin der Thixotropieindex im Bereich von 2,5 bis 40 liegt, die Harzviskosität bei 80°C, gemessen mittels paralleler Platten mit einer Schwingungsfrequenz von 0,5 Hz, während einer Temperaturerhöhung ausgehend von 50°C mit 1,5°C/min im Bereich von 100 bis 1.000 Poise liegt und der minimale Wert der Harzviskosität während des Erhitzens 30 bis 400 Poise beträgt.

4. Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Komponente [C] eine oder mehrere aus Festkautschuk, thermoplastischen Elastomeren, thermoplastischen Harzen und anorganischen Materialien ausgewählte umfasst.

5. Harzzusammensetzung nach Anspruch 4, worin der Festkautschuk fester Butadien-Acrylnitril-Kautschuk ist und das anorganische Material feine Silicateilchen sind.

6. Harzzusammensetzung nach Anspruch 4, worin die Festkautschuke fester Butadien-Acrylnitril-Kautschuk und Kern-Schale-Kautschukteilchen und das anorganische Material feine Silicateilchen sind.

7. Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff, wobei die Harzzusammensetzung Folgendes umfasst: [A] eine Epoxidharzkomponente, die 30 bis 80 Gew.-% Epoxidharz vom Bisphenoltyp, 0 bis 35 Gew.-% Epoxidharz vom Novolaktyp und 10 bis 45 Gew.-% Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidharzkomponente, umfasst, [B] einen Härter, der ein Isomer von Diaminodiphenylmethan oder Diaminodiphenylsulfon ist, und [C] Additive, die einen Festkautschuk und feine Silicateilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 40 nm oder weniger in einer Menge von jeweils 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harzzusammensetzung, umfassen.

8. Harzzusammensetzung nach Anspruch 7, worin die feinen Silicateilchen hydrophob sind.

9. Harzzusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Festkautschuke fester Acrylnitril-Butadien-Kautschuk und Kern-Schale-Kautschukteilchen sind.

10. Prepreg, umfassend eine Harzzusammensetzung nach einem der vorangegangenen Ansprüche und Verstärkungsfasern [D].

11. Prepreg nach Anspruch 10, worin die Verstärkungsfasern [D] Kohlefasern sind.

12. Prepreg nach Anspruch 11, worin die Verstärkungsfasern [D] Kohlefasern mit einer Zugfestigkeit von 4,4 GPa oder mehr sind.

13. Prepreg nach Anspruch 11, worin die Verstärkungsfasern [D] ein Gewebe aus Kohlefasern sind.

14. Prepreg nach Anspruch 13, worin das Gewebe aus Verstärkungsfasern [D] eine Leinenbindungsstruktur aufweist.

15. Prepreg nach Anspruch 13, worin ein Gewebe aus flachen Kohlefaser-Multifilamentgarnen mit einer Integrität von 80 bis 1.000 mm, gemessen als Hakenabfallwert, als Kette und/oder Schuss als Verstärkungsfa-

sern [D] verwendet wird.

16. Prepreg nach Anspruch 13, worin ein Gewebe aus Kohlefaser-Multifilamentgarnen mit einer Dicke von 0,05 bis 0,2 mm und einem Verhältnis zwischen Garnbreite und Garndicke von 30 oder mehr als Verstärkungsfasern [D] verwendet wird.

17. Prepreg nach Anspruch 13, worin ein Gewebe aus Kohlefasern-Multifilamentgarnen als Kette und Schuss mit einem Gewicht von 100 bis 320 g/m² verwendet wird und die Dicke des Prepregs im Bereich von 0,15 bis 0,35 mm liegt.

18. Prepreg nach Anspruch 13, worin die Webmaschen, welche die im Gewebe-Prepreg zwischen Ketten und Schüssen gebildeten Zwischenräume darstellen, verschlossen werden und der Abdeckfaktor Kp im Bereich von 96 bis 99,9% liegt.

19. Verfahren zur Herstellung einer Harzzusammensetzung für einen faserverstärkten Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 7, wobei das Verfahren den Schritt des Vermischens einer Komponente [C], die funktionelle Gruppen enthält, mit einem Epoxidharz umfasst, um eine 30-minütige oder längere Vorreaktion bei 70°C bis 120°C durchzuführen.

20. Verfahren nach Anspruch 19, worin die Komponente [C] ein Festkautschuk ist und die funktionellen Gruppen Carboxygruppen sind.

21. Faserverstärkter Verbundwerkstoff, der durch Härten eines Prepregs nach Anspruch 10 erhältlich ist.

22. Wabenstruktur, die aus einem faserverstärkten Verbundwerkstoff nach Anspruch 21 als Verkleidungsplatten erhältlich ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen