



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 08 J

5/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteiner Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

(11)

628 071

(21) Gesuchsnummer: 1900/77

(22) Anmeldungsdatum: 16.02.1977

(30) Priorität(en): 19.02.1976 GB 6526/76

(24) Patent erteilt: 15.02.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1982

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Dr. George Edward Green,
Stapleford/Cambridge (GB)

(54) Verfahren zur Herstellung von Prepregs für Verbundstoffe.

(57) Fasermaterial wird mit einem Epoxidharz, einem Photopolymerisationskatalysator und einem hitzeaktivierbaren Vernetzungsmittel imprägniert und das imprägnierte Material durch Belichtung photopolymerisiert. Durch Erhitzen kann es ganz ausgehärtet werden, wobei verstärkte Verbundkörper gebildet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Prepregs, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein faserförmiges Verstärkungsmaterial mit einer flüssigen Masse, welche ein Epoxidharz mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Durchschnittsmolekül und einen Photopolymerisationskatalysator dafür enthält, sowie einem hitzeaktivierbaren Vernetzungsmittel für Epoxidharze imprägniert und

b) das imprägnierte Material mit aktinischer Strahlung so belichtet, dass sich die Masse durch Photopolymerisation des Epoxidharzes über dessen Epoxidgruppen verfestigt, wobei jedoch das Harz im wesentlichen im heisshärtbaren Zustand verbleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das hitzeaktivierbare Vernetzungsmittel vor der Imprägnierung des faserförmigen Verstärkungsmaterials in der flüssigen Masse löst oder suspendiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aktinische Strahlung einer Wellenlänge von 200–600 nm verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Prepreg durch Imprägnierung eines endlosen Kabels aus faserförmigem Verstärkungsmaterial und Aufwicklung des Kabels um einen Spulkörper unter gleichzeitiger Belichtung mit aktinischer Strahlung herstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photopolymerisationskatalysator ein aromatisches «Onium»-salz ist, welches bei Belichtung mit aktinischer Strahlung eine Lewis-Säure abgespaltet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Photopolymerisationskatalysator ein o-Alkylnitrobenzol verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Photopolymerisationskatalysator ein Gemisch aus einer Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppen enthaltenden Organohalogenverbindung und einer Organometalloidverbindung der Formel



worin E für ein Phosphor-, Antimon-, Arsen- oder Wismutatom steht und die R^{12} je ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe in solcher Weise darstellen, dass mindestens eine R^{12} -Gruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Photopolymerisationskatalysator ein Chromat oder Dichromat von einem Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammoniak oder eine polyhalogenierte organische Verbindung, die bei verhältnismässig niedriger Valenzdissoziationsenergie ein freies Halogenradikal liefert, verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als hitzeaktivierbares Vernetzungsmittel ein Polycarbonsäureanhydrid, Dicyandiamid, ein latentes Bortrifluorid oder Bortrichlorid mit einem Amin oder ein Imidazol verwendet wird.

10. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Prepregs zur Herstellung von verstärkten Verbundstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man die photopolymerisierten, jedoch noch heisshärtbaren Prepregs heisshärtet.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Prepregs aus Epoxidharzen und Verstärkungsmaterialien sowie die Verwendung dieser Prepregs zur Herstellung von Verbundstoffen.

Verbundgebilde werden im allgemeinen dadurch herge-

stellt, dass man faserförmige Materialien, wie Papier, Glas und Kohlenstofffasern mit der Lösung eines festen heisshärtbaren Harzes und einem hitzeaktivierbaren Härter für das Harz imprägniert, das Harz sich durch Verdunstung des Lösungsmittels verfestigen lässt und gewünschtenfalls die Harzmasse durch Hitze einwirkung härtet. Verbundgebilde lassen sich auch aus Folien einer heisshärtbaren Harzmasse dadurch herstellen, dass man eine Folie der Harzmasse auf eine faserförmige Verstärkung legt und Hitze und Druck darauf ausübt, so dass die Harzmasse um das Fasermaterial herumfliesst, jedoch härtbar bleibt, und anschliessend, wenn erwünscht, weiter erhitzt, so dass die Harzmasse durch den hitzeaktivierbaren Härter gehärtet wird.

Diese beiden Verfahren weisen gewisse Nachteile auf. Bei Verwendung eines Lösungsmittels ist es nicht immer möglich, alle Spuren davon vor der endgültigen Härtung zu beseitigen. Der fertige Verbundstoff kann daher durch Verdunstung dieses restlichen Lösungsmittels bedingte Hohlräume enthalten. Ferner kann die Verwendung von Lösungsmittel aufgrund ihrer Giftigkeit oder Entflammbarkeit, oder auch Umweltverschmutzung, zu Schwierigkeiten führen. Wird eine Klebfolie verwendet, so muss diese zuerst aus einem flüssigen heisshärtbaren Harz gegossen werden und wird danach zum festen Zustand vorverlängert. Durch ein solches Verfahren werden die Kosten des Verbundstoffes erheblich erhöht. Beide Verfahren erfordern ferner einen erheblichen Energieaufwand, entweder zur Lösungsmittelverdampfung oder zur Vorverlängerung des Harzes.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach dem man ohne die Nachteile der Verfahren des Standes der Technik Verstärkungsmaterialien mit einer flüssigen, lösungsmittelfreien Epoxidharzmasse imprägnieren und diese Masse rasch in einen festen, jedoch noch heisshärtbaren Zustand überführen kann.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Prepregs, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) ein faserförmiges Verstärkungsmaterial mit einer flüssigen Masse, welche ein Epoxidharz mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Durchschnittsmolekül und einen Photopolymerisationskatalysator dafür enthält, sowie einem hitzeaktivierbaren Vernetzungsmittel für Epoxidharze imprägniert und

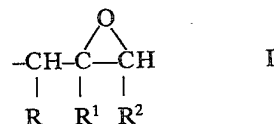
b) das imprägnierte Material mit aktinischer Strahlung so belichtet, dass sich die Masse durch Photopolymerisation des Epoxidharzes über dessen Epoxidgruppen verfestigt, wobei jedoch das Harz im wesentlichen im heisshärtbaren Zustand verbleibt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäss erhaltenen Prepregs zur Herstellung von verstärkten Verbundstoffen, wobei man die photopolymerisierten, jedoch noch heisshärtbaren Prepregs heisshärtet.

Die Verstärkung kann in Form gewobener oder ungewobener Faserbahnen, gleichgerichteter Faserbündel oder gehackter Stränge vorliegen und aus natürlichen oder synthetischen Fasern, insbesondere Glas, Bor, rostfreiem Stahl, Wolfram, Siliciumcarbid, Asbest, einem aromatischen Polyamid oder Kohlenstoff, bestehen.

Die zur Herstellung der Prepregs verwendeten Massen sind vorzugsweise lösungsmittelfrei.

In diesen Massen einsetzbare Epoxidharze sind vorzugsweise solche mit direkt an Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom gebundenen Gruppen der Formel

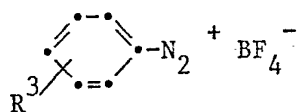


worin entweder R und R^2 je ein Wasserstoffatom darstellen, in welchem Fall R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe

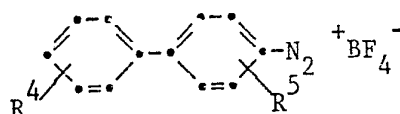
bedeutet, oder R und R² zusammen –CH₂CH₂– darstellen, in welchem Fall R¹ ein Wasserstoffatom bedeutet.

Als Beispiele solcher Harze seien Polyglycidyl- und Poly-(β-methylglycidyl)-ester genannt, die man durch Umsetzung einer zwei oder mehr Carbonsäuregruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit Epichlorhydrin, Glycerindichlorhydrin oder β-Methylepichlorhydrin in Gegenwart von Alkali erhalten kann. Solche Polyglycidylester können sich von aliphatischen Polycarbonsäuren, z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure oder dimerisierter oder trimerisierter Linolsäure, von cycloaliphatischen Polycarbonsäuren, wie Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und 4-Methylhexahydrophthalsäure, und von aromatischen Polycarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure ableiten.

Weitere Beispiele sind Polyglycidyl- und Poly-(β-methylglycidyl)-äther, die durch Umsetzung einer mindestens zwei freie alkoholische und/oder phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül enthaltenden Verbindung mit dem entsprechenden Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder auch in Gegenwart eines sauren Katalysators mit nachfolgender Alkalibehandlung, erhältlich sind. Diese Äther lassen sich mit Poly-(epichlorhydrin) aus acyclischen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol und höheren Poly-(oxyäthylen)-glykolen, Propan-1,2-diol und Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit, aus cycloaliphatischen Alkoholen, wie Resorcin, Chinit, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan und 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohex-3-en, und aus Alkoholen mit aromatischen Kernen, wie N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-anilin und p,p'-Bis-(2-hydroxyäthylamino)-diphenylmethan herstellen. Man kann sie ferner aus einkernigen Phenolen, wie Resorcin und Hydrochinon, und mehrkernigen Phenolen, wie Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (d.h. Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-äthan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A) und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, sowie aus Aldehyden, wie Formaldehyd Acetaldehyd, Chloral und Furfural mit Phenolen, wie Phenol selbst und durch Chloratome oder Alkylgruppen mit jeweils bis zu neun Kohlenstoffatomen ringsubstituiertem Phenol, wie 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol und 4-tert. Butylphenol, gebildeten Novolaken herstellen.



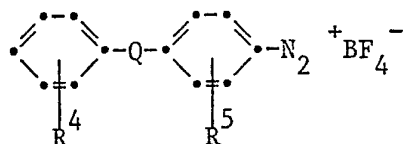
II



III

worin R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Nitro- oder Sulfonylgruppen darstellen. Derartige Fluorborate und deren Verwendung für die lichtinduzierte Polymerisation von Epoxiden sind in U.S. Patent Nr. 3 205 157 beschrieben.

Weitere handelsübliche und bevorzugte Diazoniumfluorborate entsprechen der Formel



IV

Poly-(N-glycidyl)-verbindungen umfassen beispielsweise Derivate von mindestens zwei Aminowasserstoffatome enthaltenden Aminen, wie Anilin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan und Bis-(4-methylaminophenyl)-methan, Triglycidylisocyanurat sowie N,N'-Diglycidyl-derivate von cyclischen Alkylenharnstoffen, wie Äthylenharnstoff und 1,3-Propylenharnstoff, und Hydantoinen, wie 5,5-Dimethylhydantoin.

Poly-(S-glycidyl)-verbindungen sind zum Beispiel die Diglycidyl-derivate von Dithiolen, wie Äthan-1,2-dithiol und Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-äther.

Beispiele für Epoxidharze mit einer oder mehreren Gruppen der Formel I, in welcher R und R² zusammen eine –CH₂CH₂–Gruppe bedeuten, sind Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-äther, 2,3-Epoxycyclopentyl-glycidyläther und 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-äthan.

In Betracht kommen auch Epoxidharze, in welchen die 1,2-Epoxidgruppen an Heteroatome verschiedener Art gebunden sind, beispielsweise das N,N,O-Triglycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidyläther/Glycidylester der Salicylsäure, 1-Glycidyl-3-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethyl-hydantoin und 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

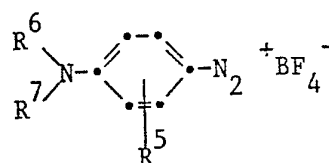
Ebenfalls einsetzbar sind auch Epoxidharze, in denen einige oder sämtliche Epoxidgruppen mittelständig sind, wie Vinylcyclohexendioxid, Limonendioxid, Dicyclopentadiendioxid, 4-Oxtatetracyclo-[6,2,1,0^{2,7}, 0^{3,5}]undec-9-yl)-äther des Äthylenglykols, der 3,4-Epoxycyclohexylmethylester der 3',4'-Epoxycyclohexancarbonsäure sowie dessen 6,6'-Dimethyl-derivat, der Bis-(3,4-epoxycyclohexancarbonsäureester) des Äthylenglykols, 3-(3,4-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro-[5,5]undecan sowie epoxidierte Butadiene oder Copolymere des Butadiens mit Äthenverbindungen wie Styrol und Vinylacetat.

Gewünschtenfalls kann man Epoxidharzgemische verwenden.

Zur erfindungsgemäßen Verwendung werden Polyglycidyl-äther, insbesondere solche von mehrkernigen Phenolen, wie Bisphenol A und F, bevorzugt.

Als Photopolymerisationskatalysatoren eignen sich unter anderem o-Alkylnitrobenzole, Organohalogenverbindungen, gewisse Chromate und Dichromate sowie aromatische «Onium»-salze, insbesondere Diazoniumsalze, die bei Belichtung mit aktinischer Strahlung eine Lewis-Säure abspalten.

Bevorzugte Aryldiazoniumverbindungen umfassen die Fluorborate der Formel II oder III



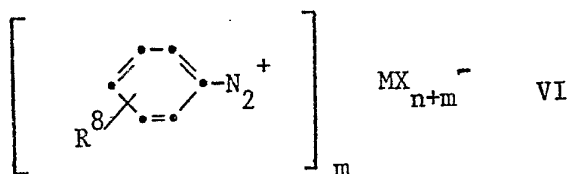
V

worin R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben, Q für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Iminogruppe (–NH–) und R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkylgruppen

pen oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein zweites Stickstoffatom enthalten kann, stehen.

Als Diazoniumfluorborate eignen sich speziell Diphenylamin-4-diazoniumfluorborat, 2,5-Diäthoxy-4-morpholino-benzodiazoniumfluorborat, 2,5-Diäthoxy-4-(p-tolylthio)-benzodiazoniumfluorborat, 4-(Diäthylamino)-benzodiazoniumfluorborat, 3-Methoxy-4-pyrrolidinobenzodiazoniumfluorborat und 4-Morpholinobenzodiazoniumfluorborat.

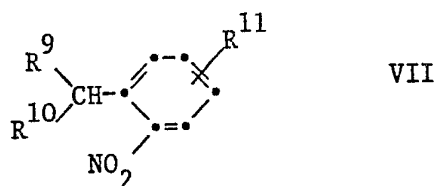
Weitere bevorzugte Aryldiazoniumverbindungen sind solche der Formel



worin R^8 für ein Halogenatom oder eine Nitro-, N-Morpholino-, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Amino-, Arylamino-, Alkylamino- oder Arylmercaptogruppe steht, n die Oxydationszahl von M und m die Anzahl Diazoniumgruppen im Diazoniumsalz darstellen sowie MX_{n+m} für Hexachlorstannat, Tetrachlorferrat, Hexafluorphosphat, Hexafluorarsenat, Hexachlorantimonat, Hexafluorantimonat oder Pentachlorwismutat steht.

Diese Verbindungen sowie ihre Verwendung zur Photopolymerisation von Epoxiden sind in der britischen Patentschrift Nr. 1 321 263 beschrieben.

Als o-Alkylnitrobenzole eignen sich besonders solche der Formel VII



worin R^9 und R^{10} je für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Aryl-, Carbalkoxy-, Pyridyl-, Carbazolyl-, N-Oxidopyridyl-, Nitroalkyl-, Nitroaryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Haloalkyl- oder Haloarylgruppe sowie R^{11} für ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Aryl-, Nitroalkyl-, Nitroaryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Haloalkyl- oder Haloarylgruppe stehen.

Derartige Nitrobenzole sowie ihre Verwendung zur Photopolymerisation von Epoxiden sind in der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2 361 141 beschrieben.

Gemische einer Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppen enthaltenden Organohalogenverbindung mit einer Organometalloidverbindung der Formel



worin E ein Phosphor-, Antimon-, Arsen- oder Wismutatatom darstellt, und die R^{12} je für ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe in solcher Weise stehen, dass mindestens eine R^{12} -Gruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, z.B. ein Gemisch aus Jodoform und Triphenylwismutin, sind, wie auch ihre Verwendung zur Photopolymerisation von Epoxiden, in U.S. Patent Nr. 3 895 954 beschrieben.

Die Verwendung eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder von Ammoniumchromat oder -dichromat oder einer polyhalogenierten organischen Verbindung, die bei einer verhältnismäßig niedrigen Valenzdissoziationsenergie ein freies Halogenradikal liefert, wie Jodoform, Tetrabromkohlenstoff, Tetrabrom-*o*-kresol, ein Tetrachlorbenzol, ein Tetrabrombutan oder Tetra-

chlorkohlenstoff, zur Photopolymerisation von Epoxiden ist in U.S. Patent Nr. 3 782 952 beschrieben.

Als aromatische «Onium»-salze, die bei Belichtung mit aktinischer Strahlung eine Lewis-Säure abgespalten, eignen sich weiterhin aromatische Salze von Elementen aus Gruppen VA und VIA des Periodensystems, wie aromatische Ammonium-, Arsonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Selenoniumtetrafluorborate und -hexafluorophosphate, sowie aromatische Haloniumsalze, wie aromatische Jodoniumtetrafluorborate, -hexafluorophosphate, -hexafluorantimonate, -hexachlorantimonate, -tetrachlorstannate, -tetrachlorferrate, -pentachlorwismutate, -bisulfate, -nitrate und -hexafluorarsenate. Als aromatische Gruppen bevorzugt man Phenacyl- und Phenylgruppen, Triphenylsulfonium- oder Diphenyläthylsulfoniumtetrafluorborat, Triphenylsulfonium- und Diphenyläthylsulfoniumhexafluorophosphat sowie Triphenylphenacylphosphoniumfluorborat werden besonders bevorzugt.

Derartige Verbindungen sowie ihre Verwendung zur Photopolymerisation von Epoxiden sind in den belgischen Patentschriften Nr. 828 668, 828 669 und 828 670 sowie in der deutschen Auslegeschrift Nr. 2 602 574 beschrieben.

Als hitzeaktivierbares Vernetzungsmittel für das Epoxidharz kommen beispielsweise ein Polycarbonsäureanhydrid, Dicyandiamid, ein Komplex aus Bortrifluorid oder Bortrichlorid mit z.B. einem Amin, wie einem tertiären Amin, ein latentes Bordifluoridchelate, ein Imidazol oder ein aromatisches Polyamin in Betracht. Dicyandiamide und die Komplexe aus Bortrifluorid oder Bortrichlorid mit Aminen werden bevorzugt, da sie schon in geringen Anteilen wirksam sind. Das hitzeaktivierbare Vernetzungsmittel wird üblicherweise vor der Imprägnierung der faserförmigen Verstärkung in der flüssigen Masse gelöst oder suspendiert.

Die Menge an Photopolymerisationskatalysator beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Epoxidharz, wobei man 1 bis 10 Gewichtsteile besonders bevorzugt. Die Menge an hitzeaktivierbarem Vernetzungsmittel beträgt im allgemeinen 0,5 bis 20 Gewichtsteile, und vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile Epoxidharz.

Beim Photopolymerisationsvorgang verwendet man vorzugsweise aktinische Strahlung einer Wellenlänge von 200–600 nm. Als aktinische Strahlungsquellen eignen sich unter anderem Kohlelichtbögen, Quecksilberdampflichtbögen, Leuchtströhen mit ultraviolettes Licht ausstrahlenden Leuchtstoffen, Argon- und Xenonglimmlampen, Wolframlampen und photographische Flutlampen. Darunter sind Quecksilberdampflichtbögen, insbesondere Höhensonnen, fluoreszierende Höhensonnen und Metallhalogenidlampen am besten geeignet. Die zur Belichtung erforderliche Zeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, unter anderem beispielsweise vom verwendeten Epoxidharz, der Menge Harz auf der Verstärkung, der Art der Lichtquelle und ihrem Abstand vom imprägnierten Material. Der mit Photopolymerisationsmethoden vertraute Fachmann kann die geeigneten Zeiten leicht bestimmen. Die Bestrahlung erfolgt natürlich bei einer Temperatur unterhalb derjenigen, bei der weitergehende Heisshärtung eintreten würde.

Die zur Härtung des Epoxidharzes erforderliche Temperatur und Dauer des Erhitzens lässt sich leicht durch Serienversuche bestimmen und ist ohnehin für derartige allgemein zugängliche, hitzeaktivierbare Vernetzungsmittel bereits wohlbekannt.

Bevorzugt enthält das Prepreg 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-%, Epoxidharz, Photopolymerisationskatalysator und heisshärtbares Vernetzungsmittel und entsprechend 80 bis 20 Gew.-%, insbesondere 70 bis 50 Gew.-%, Verstärkung.

Erfindungsgemäss hergestellte Prepregs können in Form von Bahnen, Platten oder Formkörpern vorliegen. Ist ein hohler Formkörper erforderlich, so ist es besonders bequem, ein endlo-

ses Kabel faserförmigen Verstärkungsmaterials zu imprägnieren und das Kabel unter gleichzeitiger Belichtung mit aktinischer Strahlung um einen Spulkörper zu wickeln. Derartige Wicklungen besitzen noch einen gewissen Grad an Biegsamkeit, was gestattet, den Spulkörper leichter zu entfernen, als es bei einer in einem Schritt gebildeten starren Wicklung möglich wäre. Gewünschtenfalls kann man die Fadenwicklung zur Vervollständigung der Härtung erhitzen.

Die Temperaturen in den nachfolgenden Beispielen sind Celsiusgrade, und die Teile sind Gewichtsteile. Die Epoxidgehalte werden durch Titration gegen 0,1n-Perchlorsäurelösung in Eisessig in Gegenwart von überschüssigem Tetraäthylammoniumbromid bestimmt, wobei man Kristallviolett als Indikator verwendet. Sämtliche angegebenen interlaminaeren Scherfestigkeiten stellen den Durchschnitt aus drei Ergebnissen dar und wurden nach der ASTM-Methode D 2344-72 bestimmt.

Beispiel 1

Man gibt Diphenylamin-4-diazoniumfluorborat (5 Teile) und Dicyandiamid (3 Teile) zu 2,2-Bis-(4-glycidyloxyphenyl)-propan (100 Teile) mit einem Epoxidgehalt von 5,2 val/kg. Diese flüssige Masse wird zur Herstellung eines Prepregs verwendet, indem man Glastuch (Rechteckgewebe) damit imprägniert und das Tuch dann beidseitig 60 Sekunden mit einer 500 W-Mitteldruckquecksilberlampe im Abstand von 15 cm be-
lichtet.

Ein 6-fach-Glastuchschichtkörper wird dadurch hergestellt, dass man sechs 15 cm im Quadrat grosse Prepregstücke 1 Stunde bei 170 ° und einem Druck von 2,1 MN/m² verpresst. Dieser aus 37,5 % Harz und 62,5 % Glas bestehende Schichtkörper besitzt eine interlaminaere Scherfestigkeit von 15,2 MN/m². Nach 2 Stunden Eintauchen des Schichtkörpers in siedendem Wasser beträgt seine interlaminaere Scherfestigkeit immer noch 13,0 MN/m².

Beispiel 2

Man gibt Diphenylamin-4-diazoniumfluorborat (5 Teile) und n-Octyldimethylamin/Bortrichloridkomplex (4 Teile) zu 100 Teilen 2,2-Bis-(4-glycidyloxyphenyl)-propan (Epoxidgehalt 5,2 val/kg). Diese flüssige Masse wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, zur Herstellung eines Prepregs verwendet.

Ein 6-fach-Glastuchschichtkörper wird dadurch hergestellt,

dass man sechs 15 cm im Quadrat grosse Prepregstücke 1 Stunde bei 120 ° und einem Druck von 2,1 MN/m² verpresst. Dieser aus 38,5 % Harz und 61,5 % Glas bestehende Schichtkörper besitzt eine interlaminaere Scherfestigkeit von 14,8 MN/m².

Beispiel 3

Man gibt Triphenylphenacylphosphoniumfluorborat (5 Teile) und Dicyandiamid (4 Teile) zu einem Gemisch aus 60 Teilen 2,2-Bis-(4-glycidyloxyphenyl)-propan (Epoxidgehalt 5,2 val/kg) und 40 Teilen Vinyl-4-cyclohexendioxyd (Epoxidgehalt 6,8 val/kg). Diese flüssige Masse wird dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, zur Herstellung eines Prepregs verwendet, ausser dass man das imprägnierte Glastuch 10 Minuten bestrahlt.

Ein Sechsfachglastuchschichtkörper wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Dieser aus 24 % Harz und 76 % Glas bestehende Schichtkörper besitzt eine interlaminaere Scherfestigkeit von 7,4 MN/m².

Beispiel 4

Man imprägniert ein aus Poly-(p-phenylenterephthalamid)-fasern bestehendes Gewebetuch mit einer Masse aus 100 Teilen Diglycidylhexahydrophthalat (Epoxidgehalt 6,5 val/kg), 5 Teilen Diphenylamin-4-diazoniumfluorborat und 5 Teilen Bortrichlorid/Monoäthylaminkomplex. Das Prepreg wird 10 Minuten mittels einer Hochdruckmetallhalogenidquarzlampe bestrahlt, deren Strahlung vorwiegend im 365 mμ-Band liegt. Aus dem Prepreg stellt man einen Sechsfachschichtkörper dadurch her, dass man sechs 15 cm im Quadrat grosse Stücke bei 2,1 MN/m² 1 Stunde bei 120 ° und 1 Stunde bei 150 ° verpresst. Ähnlich könnte man Poly-(m-phenylenisophthalamid)-fasern verwenden.

Beispiel 5

Man imprägniert gleichgerichtete Kohlenstofffasern mit einer Masse aus 100 Teilen Diglycidylhexahydrophthalat, 30 Teilen Bis-(4-aminophenyl)-methan und 5 Teilen Diphenylamin-4-diazoniumfluorborat und bestrahlt dann 15 Minuten mit einer Hochdruckmetallhalogenidquarzlampe im Abstand von 15 cm. Ein Dreifachschichtkörper wird aus dem Prepreg dadurch hergestellt, dass man unter einem Druck von 1,4 MN/m² 1 Stunde bei 120 ° und 2 Stunden bei 180 ° erhitzt.