



(10) **DE 699 26 527 T3** 2012.01.05

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 128 958 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 26 527.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB99/03667**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 95 2711.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/027632**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **03.08.2011**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.01.2012**

(51) Int Cl.: **B32B 27/12** (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 70/06 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

9824320	06.11.1998	GB
9907489	31.03.1999	GB

(73) Patentinhaber:

Gurit (UK), Newport, Isle, GB

(74) Vertreter:

**Schaumburg, Thoenes, Thurn, Landskron, Eckert,
81679, München, DE**

(84) Benannte Vertragsanstalten:

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

(72) Erfinder:

**NESS, Derek, Newport, Isle of Wight PO30 5WU,
GB; CRONK, Peter, St. Judes, Plymouth PL4 8SW,
GB**

(54) Bezeichnung: **FORMMASSEN**

Beschreibung

I. Anwendungsgebiet

[0001] Die Erfindung betrifft Formmaterialien. Insbesondere betrifft die Erfindung zusammengesetzte formbare Materialien, die Fasern in ihrer Struktur umfassen, die in dem geformten Produkt eine Verstärkung bewirken.

[0002] In der Vergangenheit wurden Formteile aus Harz alleine oder verstärkt durch Fasern gebildet. Obwohl damit die Produkte im Prinzip zufrieden stellend waren, falls Fasern verwendet wurden, war es schwierig, das Verhältnis von Harz zu verstärkenden Fasern zu steuern und somit war die Qualität des hergestellten Produkts nicht konstant. Das Verfahren wurde daher verfeinert indem der Lieferant für das Harz den Produzenten des Formteils mit einer vorimprägnierten Verstärkung belieferte, die unter dem Namen "prepreg" bekannt ist. Der Hersteller des Formteils ist dann in der Lage, das Formteil aus dem vorimprägnierten Material herzustellen, bei dem er auf ein korrektes Verhältnis von Harz zu Härter vertrauen durfte. Die vorliegende Erfindung ist auf vorgeformte Prepreg's gerichtet.

[0003] Unter konventionellen Prepreg's sollen dabei also zusammengesetzte Fasermaterialien verstanden werden, bei denen Fasern in eine Harzmatrix eingebunden sind und in Form von beispielsweise einzelnen Blättern, Streifen oder kontinuierlichen Wickeln vorliegen, die dann in Kontakt mit einer Form gebracht werden, bevor das Harz aushärtet um das geformte Produkt zu bilden. Ein Prepreg kann in einer Richtung verlaufende Fasern aufweisen oder die Fasern können in verschiedenen Richtungen liegen. In der Praxis werden mehrere Schichten von Prepregs gelegt, bevor das Aushärten des laminierten Produkts erfolgt.

[0004] Die einfachste Form eine Prepregs ist ein Prepreg in Streifenform. Diese Streifen enthalten in einer Richtung verlaufende, nicht verwebte Fasern, die das Harz zusammenhalten. Diese Streifen sind vorteilhaft, da die gerade verlaufenden Fasern dem fertigen geformten Produkt gute mechanische Eigenschaften verleihen. Weiterhin reduziert die gute Packmöglichkeit der Fasern den Bedarf an Harz in dem Laminat. Allerdings haben diese Streifen nur eine geringe Porosität durch ihre Dicke hindurch, so dass bei Verwendung mehrerer Schichten diese Streifen zwischen sich Lufteinschlüsse bilden, die zu einer Fehlstelle in dem ausgehärteten Laminat führen.

[0005] Für die Zwecke der vorstehenden Anmeldung wird der Begriff Prepreg nicht nur für solche zusammengesetzten Materialien verwendet, bei denen die Fasern in Harz eingebettet sind, sondern auch für solche, bei denen sie das Harz lediglich kontaktieren.

[0006] Dennoch können diverse Nachteile und Rückschläge eintreten, wenn derartige Prepregs in Schichten verwendet werden, um dicke, laminierte Produkte herzustellen. Unter einem dicken laminierten Produkt wird dabei eine Dicke von mehr als 2 mm, insbesondere mehr als 4 mm und bis zu 40 mm verstanden.

[0007] Ein spezifischer Nachteil derartiger Produkte ist der Lufteinschluss zwischen den Schichten eines geformten Materials oder innerhalb einer Schicht. Das Auftreten von intra-, inter- oder intra- und inter-laminarer Luft kann zu Fehlstellen in dem fertig ausgehärteten Produkt führen. Solche Fehlstellen können dazu führen, dass das Laminat verringerte mechanische Eigenschaften aufweist und kann zu verfrühtem Ausfall des zusammengesetzten Materials führen.

[0008] Viele Techniken zur Vermeidung des Auftretens von Fehlstellen wurden vorgeschlagen. Eine dieser Techniken ist das häufige Absaugen mittels Vakuum, bei dem mehrere Schichten in die Form gelegt werden und durch Benutzung von Vakuum verdichtet werden, bevor weitere Schichten von Formmaterial auf das im ersten Schritt geformte Laminat gelegt werden. Obwohl diese Technik ein Weg zum Mindern des Problems des Fehlstellens ist, verbleibt ein Rest von Fehlstellen von 2%-5%. Darüber hinaus ist diese Technik zwar wirksam, aber arbeitsintensiv und daher kostenintensiv und somit nicht zu empfehlen.

[0009] Das Problem der Fehlstellenbildung wird noch verschärft, wenn schwere Materialien, beispielsweise ein Streifen aus gleich verlaufenden Glasfasern mit 1200 g/m², in der Produktion benutzt wird. Dabei ist zu beachten, dass die Benutzung schwerer Materialien beim Formen bevorzugt wird, weil ihre Benutzung die Fertigstellung eines Produkts aus nur einigen Lagen ermöglicht, und damit sowohl Arbeitskosten als auch Materialkosten reduziert werden. Wenn jedoch schwere Materialien dieser Art benutzt werden, ist das Vermeiden von Fehlstellen teilweise nicht möglich, da das Material generell aufgrund seiner Dicke undurchlässig für Luft ist.

[0010] Es wurde ebenfalls vorgeschlagen, trockene Verstärkungsschichten zwischen die Schichten des Prepreg zu legen, wenn das Laminat aufgebaut wird und dadurch die Bildung von Fehlstellen zu vermeiden. Diese Technik verringert zwar das Problem der Fehlstellenbildung, das Vorhandensein der trockenen Verstärkungsschichten reduziert jedoch den relativen Gehalt an Harz des fertigen Produktes, was den gegenteiligen Effekt als die Verstärkung des fertigen Produktes ergibt. Es ist zwar möglich, den relativen Verlust an Harz innerhalb des Prepreg durch die trockenen Verstärkungsschichten zu kompensieren durch Zugabe weiteren Harzes in dem Prepreg, jedoch sind derartige Materialien mit erhöhtem Harzgehalt schwer zu handhaben aufgrund ihrer hohen

Klebrigkeit und des geringen Faltungsvermögens. Es ist ebenfalls von Bedeutung, dass dabei zwar eine komplette Übereinstimmung des harzreichen Prepreg und der trockenen Schichten im Laminat erzielt werden kann, aber auch harzreiche und harzarme Bereiche entstehen können.

[0011] Eine ähnliche Lösung zu dem oben beschriebenen Zwischenlagen-Laminat ist in US-A-4311661 beschrieben. Dieses Dokument erläutert ein Verfahren zum Herstellen eines Harz-Faser-Mischproduktes mit einem geringen Hohlraumanteil. Das Verfahren umfasst den Schritt der Formung einer Anordnung auf der Oberfläche einer Form, wobei die Anordnung einzelne Schichten aus Harz, verstärkenden Faserschichten, einem porösen Trenn-Film sowie einer Ablassschicht umfasst, die individuell aufgelegt sind.

[0012] Das Dokument DE-A-3536272 bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines Komposit-Teiles aus vorgeformtem Material in einer Form.

[0013] Wir haben nun herausgefunden, dass die zuvor erwähnten Problem gelöst werden können durch Schaffung eines mehrschichtigen Formmaterials, welches eine Schicht aus Harzmaterial und wenigstens einer mit deren Oberfläche verbundener Faserschicht aufweist.

[0014] Gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein vorgeformtes mehrschichtiges Formmaterial gemäß einem der Ansprüche verwendet.

[0015] Insbesondere wird ein mehrschichtiges Formmaterial zum Herstellen eines vorgeformten Prepreg's mit mehreren Schichten verwendet, wobei das mehrschichtige Formmaterial eine Schicht aus Harzmaterial umfasst, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Schicht aus Harzmaterial eine erste Faserschicht umfasst, die mit deren Oberseite verbunden ist und zwar durch Kontakt der Harzschicht mit den jeweiligen Faserschichten, wodurch die äußeren Flächen des Formmaterials frei von Harz sind und sich trocken anfühlen, um eingeschlossene Luft während der Materialverarbeitung aus dem mehrschichtigen Formmaterial entweichen zu lassen.

[0016] Die erste und die zweite Faserschicht können aus dem gleichen Material oder aus unterschiedlichen Materialien geformt sein.

[0017] Typischerweise ist die Faserschicht teilweise mit Harz imprägniert. Die Faserschicht kann durchgehend oder nicht durchgehend sein. Zusätzlich kann die Faserschicht aus Glasfasern, Kohlenstofffasern, Polyethylenfasern, Aramidfasern, natürlichen Fasern oder modifizierten natürlichen Fasern herge-

stellt sein. Die Faserschicht ist vorzugsweise ein Prepreg.

[0018] Die Fasern in der Faserschicht oder den Faserschichten werden vorzugsweise unidirektional gelegt. Wenn das Formmaterial gemäß der Erfindung zwei Faserschichten auf den entgegengesetzten Oberflächen der Harzschicht aufweist, können die Faserschichten in derselben Richtung oder zwei unterschiedlichen Richtungen ausgerichtet sein. Insbesondere kann die Faserrichtung der Schichten des Sandwichmaterials um 0°, 90°, 0°/90°, +/-45° differieren oder die Richtungen quasi isotrop sein oder 0°/+45°/-45° betragen.

[0019] Das Harzmaterial kann ein unter Wärme aushärtbares Polymer enthalten. Jedes geeignete, wärmehärtbare Harz kann benutzt werden bei der Herstellung von Formmaterial gemäß der Erfindung. Insbesondere umfassen geeignete Harzmaterialien Epoxy-, Polyester-, Vinylester-, Polyimid-, Cyanates-ter-, phenolisch und Bismalimid-Systeme. Geeignete Epoxy-Harze umfassen Diglycidylether von Bisphenol A, Diglycidylether von Bisphenol F, Epoxy-Novolak-Harze und N-Glycidylether, Glycidylether, aliphatische und cycloaliphatische Glycidylether, Glycidylether von Aminophenolen, Glycidyl-Ether von allen anderen Phenolen, Monomere, die Metacrylatgruppen enthalten (beispielsweise Glycidylmetacrylate, Epoxycacrylate und Hydroxycacrylate) und Mischungen hiervon. Mit umfasst sind modifizierte Mischungen der vorgenannten wärmehärtbaren Polymere. Diese Polymere sind typischerweise mittels Gummi oder thermoplastischen Zusätzen modifiziert.

[0020] Die Harzsysteme können Additive aufweisen, die für die Produktion der Formmaterialien wichtig sind, wie etwa Härter. Andere Additive können das fertige Formmaterial beeinflussen wie etwa Pigmente, UV-stabilisierende Additive, Anti-Schimmel, Antimykatika und Flammenschutz-Zusätze. Welche Additive auch immer zugesetzt werden, ist es wichtig, sicherzustellen, dass die Viskosität des Harzes ausreichend niedrig ist während des Aushärtens und des Verfestigungsschrittes. Sofern dies nicht gegeben ist, wird es nicht aus der trockenen Schicht herauslaufen.

[0021] Die Faserschicht oder -schichten können aus allen geeigneten Fasern bestehen. Geeignete Fasern umfassen Glasfasern, Kohlenstofffasern und Polymerfasern, wie etwa Polyethylen-Fasern und Aramid-Fasern. Geeignete Glasfasern umfassen solchen aus E-Glas, S-Glas, C-Glas, T-Glas oder R-Glas. Geeignete Aramid-Fasern umfassen solche die unter dem Markennamen Kevlar und Twaron HM verkauft werden. Aramid-Fasern für ballistische Zwecke können benutzt werden wenn deren Charakteristika benötigt werden für den beabsichtigten Zweck des Endproduktes. Organische Fasern und modifizierte

organische Fasern wie etwa Jute und Hanf können ebenfalls benutzt werden.

[0022] Die Faserschicht kann Fasern nur einer Art oder unterschiedlicher Typen enthalten und die Fasern können in der Faserschicht kombiniert werden.

[0023] Die Fasern können alleine oder in Kombination benutzt werden. Die Fasern können in Form eines Gewebes, einer Matte aus gehäckselten Fasern, einer durchgehenden Matte als gewebte Fasern, als vernähte Fasern oder einfach als Faserstränge vorliegen. Jede geeignete Fasergröße kann benutzt werden. Insbesondere werden E-Glasfäden mit einem Filamentdurchmesser von 5–13 µm und 11–136 tex oder E-Glasfasersträngen mit einem Filamentdurchmesser von 10–16 µm und 600–2400 tex benutzt. Die Fasermaterialien können vorgeformt werden bevor sie auf die Harzschicht aufgelegt werden oder alternativ können lose Fasern einfach auf die Harzschicht gelegt werden. Typische derartige Faserschichten werden an der Harzschicht gehalten durch inhärentes Anhaften an der Harzschicht benachbarten Schichten.

[0024] Die mit deren einer Oberfläche verbundene Faserschicht ist vorzugsweise ein gewebtes Material und die Schicht, die mit der gegenüberliegenden Fläche verbunden ist, ist vorzugsweise ein nichtgewebtes Material.

[0025] Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Formen eines mehrschichtigen Materials zur Verfügung gestellt, welches unter dem ersten Aspekt durch Anordnen der Faserschicht in Kontakt mit der Harzschicht beschrieben wurde.

[0026] Das Material gemäß der Erfindung kann nach jedem geeigneten Verfahren hergestellt werden. Alldings werden Heißschmelztechniken bevorzugt.

[0027] Das Verfahren umfasst den Schritt der Vakuumbehandlung des Mehrschichtmaterials, so dass eingeschlossene Luft aus dem Material entweichen kann.

[0028] Typischerweise ist das Harz vermischt mit einem Katalysator und einem oder mehreren Additiven, und ist auf einer Trägerschicht aufgebracht bevor es mit der Faserschicht in Kontakt gebracht wird.

[0029] Bei einer Methode ist das mit Katalysator und einigen Additiven vermischte Harz vorzugsweise auf einer Trägerschicht wie etwa silikonisiertem Papier aufgebracht, bevor es mit der Faserschicht in Kontakt gebracht wird. Das Harz ist vorzugsweise auf dem Substrat aufgebracht, indem ein konventioneller Füllstoff verwendet wird. Die Beschichtung wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur auf dem Substrat auf-

gebracht. Die gewählte Temperatur hängt von dem benutzten Harz ab, jedoch liegen geeignete Temperaturen im Bereich von etwa 60° Celsius.

[0030] Jeder andere Katalysator kann verwendet werden. Der Katalysator wird so ausgewählt, dass er mit dem benutzten Harz zusammen wirkt. Ein geeigneter Katalysator zur Verwendung mit Epoxharz ist ein Dicyandiamid-Härtezusatz. Der Katalysator kann beschleunigend wirken. Wenn ein Dicyandiamid-Katalysator benutzt wird, kann substituierter Harnstoff als Beschleuniger benutzt werden. Geeignete Beschleuniger umfassen Diuron, Monuron, Fenuron, Chlortoluron, Toluoldiisocyanatdiharnstoff und weitere substituierten homologen Verbindungen. Der Epox-Härterzusatz kann ausgewählt werden aus Dapson (DDS), Diamino-diphenylmethan (DDM), BF₃-Amin-Komplexen, substituierten Imidazolen, beschleunigenden Anhydriden, Methaphenyldiaminen, Diamino-Diphenylethern, aromatischen Polytheraminen, aliphatischen Aminaddukten, aliphatischen Aminsäuren, aromatischen Aminoadukte (engl: adducts) und aromatischen Aminosäuren. Geeignet für Systeme die Acrylat-Funktionen enthalten, sind Fotoinitiatoren, wie etwa diejenigen, die nach Bestrahlung eine Lewis- oder Brönsted-Säure freisetzen. Beispielsweise Triarylsulfoniumsalze, die Anionen aufweisen wie etwa Tetrafluorborate oder Hexafluorborate.

[0031] Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Produkt zur Verfügung gestellt, welches hergestellt ist aus dem Formmaterial gemäß dem ersten Aspekt oder nach einer Methode gemäß dem zweiten Aspekt. Vorzugsweise weist das Produkt dabei einen Fehlstellengehalt von weniger als 2% auf. Insbesondere liegt der Hohlraumgehalt des Produktes bei weniger als 0,5%.

[0032] Gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Formen eines Produktes gemäß dem dritten Aspekt zur Verfügung gestellt, wobei das Formmaterial in Kontakt mit einer Form gebracht und ausgehärtet wird.

[0033] Die Erfindung wird nun an einem Beispiel beschrieben unter Bezugnahme auf die beiliegenden beispielhaften Zeichnungen, von denen zeigen:

[0034] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung eines dreilagigen Formmaterials gemäß der Erfindung,

[0035] [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung einer Vorrichtung wie sie bei der Herstellung des Formmaterials unter Benutzung des Formmaterials verwendet wird, und

[0036] [Fig. 3](#) eine schematische Darstellung einer alternativen Vorrichtung.

[0037] Wie in [Fig. 1](#) dargestellt weist das Formmaterial **1** gemäß der Erfindung eine mittlere Harzschicht **2** auf, an deren beiden gegenüberliegenden Seiten Faserschichten **3** und **4** angeordnet sind.

[0038] Zur Verarbeitung wird dieses Material **1** auf die Werkzeugoberfläche **4** gelegt. Das Material wird laminiert mit anderen Materialien gemäß der Erfindung oder mit konventionellen Prepeg's. In der in [Fig. 2](#) dargestellten Anordnung sind zwei Anordnungen gemäß der Erfindung mit konventionellen Prepeg's **5** überlagert. Dieser Stapel ist vorzugsweise umgeben von einer nicht mehr perforierten Folie **6**, einem Entlüfter **7** und einer Vakuumfolie **8**. Die Vakuumfolie **8** ist gegenüber dem Werkzeug abgedichtet mittels einer streifenförmigen Dichtung **9**, und die Luft wird während des Aushärtprozesses über die Vakuumleitung **10** abgesaugt.

[0039] Das Aushärten erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur.

[0040] Glasfaserstränge **11** können benutzt werden um die Umfangs-Entlüftung zu unterstützen. Diese Glasfaserstränge werden insbesondere bevorzugt, wo ein 0-Entlüftungs-Modus bei der Herstellung benutzt wird. Die Glasfaserstränge verlaufen durch die nicht perforierte Folie **6**, um das Absaugen der Luft aus dem laminierten Stapel zu unterstützen. Um das Entfernen der Luft weiter zu unterstützen, verlaufen die Glasfaserstränge durch die nicht perforierte Folie im Zentrum der Anordnung. Dies ermöglicht es der Luft vom Zentrum der Anordnung zu entwickeln und verbindet außerdem das Laminat gemäß der Erfindung in der Z-Richtung und fördert dabei das Absaugen der Luft.

[0041] Wenn Mehrschichtlamine in einem Schritt hergestellt werden, ist es vorteilhaft, Luftaustrittskanäle im Zentrum vorzusehen. Diese erlauben es der Luft aus der darunter liegenden Laminatschicht zu entweichen und dadurch ein Ablösen des Materials unter dem geschäumten Block zu verhindern. Sägeschnitte in der Unterseite des Mittelteils um den Umfang herum können ebenso benutzt werden um Ablöseeffekte des Mittelteils zu verhindern. Die Sägeschnitte sind typischerweise 2 mm tief bei einer Breite von 1 mm und sind 8 cm lang, bei einem Abstand von jeweils 8 cm.

[0042] Die Vorrichtung gemäß [Fig. 3](#) ist sehr ähnlich zu der gemäß [Fig. 2](#) jedoch geeignet für die Benutzung großer Laminat-Stapel.

[0043] Ein typischer Härteverlauf umfasst ein Halten der Temperatur bei einem Wert, bei dem die Harzviskosität niedrig ist, beispielsweise 1 Pa (10 poise) bis 10 Pa (100 poise) über eine Zeitdauer von 4 Stunden, und das Niedrighalten erfolgt über eine ausreichende Zeit um das Harz aus den Fasern der Faser-

schicht oder -schichten herausfließen zu lassen. Ein typischer Härteverlauf würde hinsichtlich der Temperatur von 25°C auf 70°C ansteigen, eine Haltezeit bei 70°C für vier Stunden umfassen, auf 85°C ansteigen und dann bei 85°C gehalten werden. Bei diesem Ablauf würde die Harzviskosität typischerweise auf 4 Pa (40 poise) abfallen und am Ende der vier Stunden Haltezeit nur auf 10 Pa (100 poise) ansteigen. Die Anstiege auf 70°C sind unkritisch. Jedoch sollten diese normalerweise mit einer Geschwindigkeit von 0,1°C–10°C pro Minute erfolgen.

Beispiel 1

[0044] Ein Prepeg gemäß der Erfindung wird gebildet durch das Auflegen durch unidirektionale E-Glasfasern, verwoben zu einer Verstärkungsschicht von 500 g/m² auf den beiden gegenüberliegenden Seiten einer Harzschicht mit 430 g/m². Dieses Prepeg wird abwechselnd mit Schichten eines konventionellen Prepregstreifens von 1200 E-Glas mit einem Harzgehalt von 30 Gewichtsprozent übereinander geschichtet. In beiden Arten des Prepeg's ist das benutzte Harz das SP-System SE90, welches von SP Systems of Structural Polymer (Holding) Limited of Isle of Wight angeboten wird. Das Harz ist ein hochfließfähiges Harz, welches bei 85°C bis 120°C aushärtet, wobei nicht ausgehärtete Prepeg's mittels eines beschleunigten Di-Cyan-Diamid-Härtezusatzes gehärtet werden. Das SE90 Prepeg ist ein Exopy-Prepeg.

[0045] Der Laminatstapel wird dann überzogen mit einem Nylon und einer mikroperforierten Rückhaltefolie, einer Schicht aus 150 g nicht gewebten Entlüftungsmaterial und einem undurchlässigen Nylon-Vakuumbeutel.

[0046] Ein Vakuum von 90% wird angelegt, und die Anordnung von Umgebungstemperatur auf 70°C aufgeheizt mit einer Geschwindigkeit von 0,3°C/Min. Die Temperatur wird dann bei 70°C für vier Stunden gehalten. Die Temperatur wird danach angehoben auf 120°C und für eine Stunde gehalten. Das Laminat wird dann auf Raumtemperatur, gekühlt, entformt und geprüft.

[0047] Bei der Prüfung wurde festgestellt, dass die trockenen Verstärkungsschichten komplett durchgefeuchtet waren und das Laminat frei von Luft einschüssen war.

[0048] Der Fehlstellengehalt des Laminats wurde ermittelt durch Messen des spezifischen Gewichts der Probe durch Wiegen in Luft und in Wasser. Das Laminat wurde dann in einen Ofen gegeben, um dann bei 650°C das Harz zu verbrennen. Aus dem Gewichtsverlust und der Dichte des Harzes und des Glases wurde dann der Fehlstellengehalt berechnet. Dies ergab einen Hohlraumanteil von weniger als 0,25%.

Der endgültige Faseranteil betrug 56 Volumenprozent.

[0049] Während das Formmaterial gemäß der Erfindung typischerweise zwei oder drei Schichten aufweist, soll klargestellt werden, dass auch mehrschichtige Formmaterialien gemäß der Erfindung hergestellt werden können, so dass Anordnungen mit mehr als drei Schichten entstehen durch die Kombination von mehreren Schichten des Formmaterials gemäß der Erfindung miteinander.

[0050] Das vielschichtige Formmaterial enthält drei Schichten, wobei die mittlere Harzschicht auf jeder Seite mit einer Faserschicht verbunden ist.

[0051] Bei einer alternativen Ausführungsform umfasst das vielschichtige Formmaterial fünf Schichten, bei denen die beiden äußeren Schichten trockene Faserschichten sind, die jeweils auf ihrer Innenseite auf einer Harzschicht angeordnet sind. Die Harzschichten ihrerseits haften an einer weiteren trockenen Faserschicht, die die mittlere fünfte Schicht bildet. Die Harzschichten bei diesem vielschichtigen Material können aus unterschiedlichen Harzen bestehen.

[0052] Strukturen mit einer größeren Anzahl von Schichten können ebenfalls hergestellt werden, bei denen trockene Faserschichten an Harzschichten angeordnet werden. Auch hier können die Harzschichten eines solchen vielschichtigen Formmaterials aus unterschiedlichen Harzen bestehen.

[0053] Dadurch ist die Außenschicht des Formmaterials harzfrei und fühlt sich bei Berührung trocken an aufgrund der Anordnung der beiden Faserschichten und kann daher sofort gehandhabt werden.

[0054] Ohne auf die Theorie näher einzugehen kann das Material gemäß der Erfindung einzeln, laminiert mit weiteren Schichten von Formmaterial gemäß der Erfindung, oder laminiert mit Schichten eines konventionellen Prepreg's benutzt werden, wobei die Faserschichten des Materials gemäß der Erfindung ähnlich wie die Trockenschichten einer Verstärkungsschicht eines konventionellen Systems es der eingeschlossenen Luft erlauben, aus dem Laminat zu entweichen. Ein spezifischer Vorteil gemäß der Erfindung besteht darin, dass der Harzgehalt des mehrschichtigen Formmaterials gesteuert werden kann, indem das Material ausgehärtet wird, die korrekte Menge an Harz in die trockene Faserschicht fließt und keine Reduktion des Harzgehaltes im ausgehärteten Zustand eintritt.

[0055] Das Formmaterial gemäß der Erfindung bietet überraschenderweise mehrere Vorteile gegenüber konventionellen Formmaterialien:

Ein spezifischer Vorteil gemäß der Erfindung besteht in den verbesserten Handhabungseigenschaften mit konventionellen Materialien und die größere Flexibilität, beispielsweise verbesserten Faltenwurf, so dass es demzufolge bei der Herstellung von komplexeren Formteilen verwendet werden kann. Es hat sich herausgestellt, dass das Formmaterial gemäß der Erfindung mit einem Fasergewicht von 3500 g/m² einen besseren Faltenwurf aufweist, als ein konventionelles Prepreg mit einem Fasergewicht von 1700 g/m².

[0056] Weiterhin hat sich herausgestellt, dass das Formmaterial gemäß der Erfindung eine deutlich niedrigere Tendenz zur Brückenbildung in der Form aufweist. Ohne auf die Theorie näher einzugehen, glauben wir, dass dies zurückzuführen ist auf die Fähigkeit der Schichten, aufeinander abzugleiten während der Verfestigungs- und Härstungsstufen. Selbst wenn Brückenbildung erfolgt, wird das Formmaterial gemäß der Erfindung Brückenbereiche eher mit Harz füllen als Fehlstellen im Harz zu hinterlassen. Ohne auf die Theorie näher einzugehen, glauben wir, dass dies zurückzuführen ist auf die sehr gute Luftabfuhereigenschaften des Materials gemäß der Erfindung und das Harz die potentiellen Fehlstellen füllen kann, da keine Luft eingeschlossen bleibt. Dadurch wird ein fertiges Produkt hoher Qualität erzielt.

[0057] Dies steht im Gegensatz zu konventionellen Materialien, bei denen Fehlstellen in der Oberfläche des Formteils bei komplexen Formbereichen festgestellt werden, beispielsweise Ecken aufgrund von Brückenbildung in verformten Bereichen des Formmaterials. Es ist daher möglich, das Formmaterial gemäß der Erfindung bei der Produktion von komplexeren Gestaltungen einzusetzen, als dies bisher möglich war.

[0058] Bei konventionellen Prepreg's, die unter Vakuum hergestellt werden, ist es wichtig, dass trockene Bereiche der Verstärkungsfasern vermieden werden, da diese während der Herstellung des Prepreg's nicht vollständig durchfeuchten und zu geschwächten Bereichen des Fertigproduktes führen. Wenn Formmaterialien gemäß der Erfindung verwendet werden, sind die Faserschichten typischerweise nicht feucht, während der Herstellung des Prepreg's, durchfeuchten jedoch vollständig während des Herstellungsprozesses.

[0059] Da das Formmaterial gemäß der Erfindung diese verbesserten Eigenschaften aufweist, ist es möglich, Prepreg's mit höherem Gewicht als mit bisheriger konventioneller Prepregstechnologie herzustellen. Mit konventioneller Technologie waren diese Produkte, selbst wenn hohe Gewichte eingesetzt wurden, schwer zu handhaben. Da die Formmaterialien gemäß der Erfindung verbesserte Falteigenschaften aufweisen, können auch Prepreg's mit höherem Gewicht leicht gehandhabt werden.

[0060] Bei einer Ausführungsform gemäß der Erfindung sind die Hafteigenschaften der Harzschicht ausreichend, um die Faserschicht in Position zu halten. Bei einer anderen Ausführungsform muss die Faserschicht gegenüber einer Harzschicht fixiert werden mittels eines Haftmittels. Das Haftmittel soll dabei nicht die Bewegung des Harzes in die Faserschicht hinein während der Herstellung des Produktes behindern.

[0061] Das Vorhandensein eines Haftmittels/Binders bietet eine Reihe von Funktionen. Zunächst verbessert es die Haftung an der Oberfläche des Materials und fördert dadurch das Zusammenhalten benachbarter Schichten des Materials während der Herstellung.

[0062] Als nächstes stabilisiert ein Haftmittel/Binder die Faserschichten und verbessert dadurch die Einheitlichkeit der Oberfläche des Prepreg's. Dies ist insbesondere wichtig, wenn die Faserschichten auf den Seiten des verbesserten Prepreg's aus einzelnen Fasersträngen oder Seilen aus Fasern hergestellt sind, statt aus verwobenen oder vernähten Materialien. Das Material bei dieser Ausführungsform weist verbesserte Handhabungseigenschaften auf sowie eine geringere Gefahr der Beschädigung durch das Handling vor dem Formen.

[0063] Wenn ein Haftmittel/Binder eingesetzt wird, wirkt es auch als Zwischenschicht-Härtezusatz, was deutliche Verbesserungen bei der Bruchkraft ergeben kann.

[0064] Die Anordnung der Fasern in der Faserschicht oder die Faserschicht selbst kann unterschiedlich sein, abhängig von den Eigenschaften, die beim Endprodukt gewünscht werden. Wenn beispielsweise das Produkt ein mehrschichtiges Formmaterial mit guten mechanischen Eigenschaften sein soll, ist es vorzuziehen, einzelne verstärkte Bereiche vorzusehen, als über eine durchgehende Länge. Üblicherweise weisen diese kleinen Bereiche eine Größe von etwa 300 mm × 300 mm auf. Obwohl die Benutzung von Fasermaterialien in definierten Bereichen als Verstärkung eine Reihe von Vorteilen bietet, wurden diese von einigen Herstellern in der Vergangenheit nicht gesehen, da die Anwendung arbeitsintensiv ist. Dies ist insbesondere der Fall, wenn das Formteil groß ist und verschiedene Schichten umfasst. In diesem Zusammenhang soll bemerkt werden, dass bei der Herstellung von beispielsweise mehrschichtigen Werkzeugen das Formteil beispielsweise zwanzig Schichten umfassen kann, sowie eine Fläche von 20–50 m².

[0065] Die einzelnen Flecken aus Fasermaterial, die die Faserschicht des Formmaterials gemäß des Formmaterials der Erfindung bilden, sind vorzugsweise 300 mm × 300 mm groß. Wenn das Formmateri-

al zwei Faserschichten auf unterschiedlichen Seiten der Harzschicht aufweist, sind die einzelnen Flecken vorzugsweise so angeordnet, dass die Verbindungsstellen zwischen den Flecken auf der einen Schicht gestaffelt sind zu den Flecken in der anderen Schicht. Dadurch wird die Festigkeit des Materials nicht gefährdet.

[0066] Das Formmaterial gemäß der Erfindung kann endgültig geformt werden durch das Auflegen von Stücken von Fasermaterial der benötigten Größe auf die Harzschicht. Dadurch wird gemäß einer alternativen Ausführungsform der Erfindung ein Formmaterial geschaffen, bei dem die oder jede Faserschicht einzelne Stücke von Fasermaterial aufweist.

[0067] Der Vorteil von auf diese Art und Weise hergestelltem Material besteht darin, dass der Hersteller das Material einfach ausrollen kann und keine Notwendigkeit besteht, beispielsweise einzelne Rechtecke aus Fasermaterial zu umgehen. Während bei konventionellem Material diese definierten Bereiche der Fasern ineinander verschachtelt sind um sich an das Profil des Werkzeuges anzupassen und die Gefahr von brückenbildenden Bereichen im Formteil besteht, die zu Fehlstellen führt. Die reduzierte Faserlänge im Material dieses Typs minimiert die Spannung, die auch im fertigen Laminat auftreten kann. Diese Spannung ergibt sich durch Thermische- oder Aushärtespannungen und kann zur Ablösung von Schichten oder Gestaltänderungen des Werkzeuges führen.

[0068] Bei einer alternativen Ausführungsform wird ein Formmaterial für die Herstellung einer Deckschicht benutzt, welches eine Harzschicht umfasst sowie Faserschichten, die an beiden Oberflächen fixiert sind. Das fixierte Material auf der einen Fläche ist vorzugsweise gewebtes Material und die Schicht, die auf der anderen Seite befestigt ist, ist vorzugsweise nicht verwebt. Es handelt sich um leichte Faserschichten, die typischerweise von 20 g/m² wiegen.

[0069] Die Formmaterialien gemäß der Erfindung werden fertig geformt durch kontaktieren der Harzschicht mit der oder den Faserschichten.

[0070] Das Gewicht des auf dem Träger aufgetragenen Harzes hängt von den gewünschten Eigenschaften des Prepreg's ab. Das Gewicht liegt jedoch im Allgemeinen zwischen 20 und 1200 g/m².

[0071] Das beschichtete Substrat wird über eine Kühlplatte geführt bei etwa 50°C um die Temperatur des Harzes zu senken.

[0072] Wenn ein Formmaterial mit Faserschichten auf beiden Seiten der Harzschicht hergestellt werden soll, können unterschiedliche Methoden angewandt werden. Bei einer Methode werden die Prepregs ge-

formt wie oben beschrieben, die Substrate entfernt und die beiden Prepregs dann kombiniert, indem die beiden Harzseiten gegeneinander gelegt werden, so dass die Faserschichten voneinander weg weisen und die Außenseiten des sich ergebenden Schichtmaterials bilden. Wenn die beiden Harzschichten zusammengeführt sind weist das sich ergebende Formmaterial eine mittlere Harzschicht auf, an der auf beiden Seiten jeweils eine Faserschicht befestigt ist.

[0073] Bei einer anderen Ausführungsform umfasst das Formmaterial eine Harzschicht und nur eine Faserschicht, wobei die Herstellung anders als oben dargelegt abläuft, indem sie auf der trockenen Faserschicht liegt, die Trägerschicht entfernt wird und eine Faserschicht dann auf der offen liegenden Harzschicht platziert wird.

[0074] Bei einem andern Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Formteilen wird ein Trägergewebe oder eine Trägerfaser auf beiden Seiten mit einem Harzfilm beschichtet und die trockene Faserschicht auf beiden Seiten der Harzschicht aufgebracht.

[0075] Bei einer anderen Herstellungsmethode wird die Faserschicht als Träger verwendet und die Harzschicht dann als Beschichtung aufgebracht. Die zweite Faserschicht kann dann fertig auf die Oberseite aufgelegt werden.

[0076] Das Verfahren kann mechanisiert werden und als zyklischer Prozess oder kontinuierlicher Prozess ausgeführt werden.

[0077] Verbesserte Ergebnisse beim Herstellen des Materials gemäß der Erfindung werden erzielt, wenn sichergestellt wird, dass die trockenen Faserschichten in Kontakt mit einem Vakuumsystem gebracht werden, um eingeschlossene Luft vollständig zu evakuieren. Ein Verfahren, um Kontakt zwischen den trockenen Faserschichten und dem Vakuumsystem herzustellen, ist das Einschneiden des Schichtmaterials gemäß der Erfindung stärker als bisher üblich und das anschließende Verbinden mit dem Vakuumsystem über Mittel, die von Luft durchströmt werden können. Geeignete Mittel sind nicht gewebte oder gewebte Entlüfter oder trockene Faserbündel oder Seile. Geeignete nicht gewebte Entlüfter umfassen Nylon-Entlüftungs-Materialien von 150 g/m².

[0078] Die gewebte Schicht durchfeuchtet grundsätzlich während des Aushärtprozesses. Jedes geeignete gewebte Material kann benutzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Material mit hoher Lichtstabilität gewählt, um die optische Erscheinung des Produktes zu verbessern.

[0079] Nach Herstellung des Schichtmaterials gemäß der Erfindung kann es aufgerollt werden. Zwi-

schenlagen können dabei benutzt werden. Ein geeignetes Zwischenlagen-Material ist eine Zwischenlage aus Polyethylen.

[0080] Das Schichtmaterial gemäß der Erfindung kann auf einfache Art und Weise gelagert werden bis zur Benutzung. Die Lebensdauer hängt ab vom Harzsystem. Vorzugsweise wird das Material bei Temperaturen unter 0°C (vorzugsweise -18°C bis -4°C) gelagert. Bei Umgebungstemperatur weist das Produkt eine Haltbarkeitsdauer im Bereich von 5–55 Tagen auf, abhängig vom Harzsystem und dem Fasergewicht. Nach Ablauf der Haltbarkeitsdauer ist das Produkt nach wie vor benutzbar, weist jedoch dann die Eigenschaften eines konventionellen Prepregs auf.

[0081] Formmaterialien gemäß der Erfindung oder hergestellt gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung können alleine, laminiert zusammen mit anderen Schichten von Formmaterial gemäß der Erfindung oder laminiert mit konventionell Prepreg-Materialien benutzt werden. Die Materialien können mit jeder geeigneten Verarbeitungsmethode verarbeitet werden und härten vorzugsweise unter Vakuum aus, wenn Lamine hoher Qualität benötigt werden.

[0082] Ein weitere Vorteil des Formmaterials gemäß der Erfindung ist, dass dicke Bereiche, also Bereiche mit einer Dicke größer als 4 mm, insbesondere etwa 10 mm, in einem einzigen Schritt hergestellt werden können ohne Konsolidierungsstufen dazwischen.

[0083] Wenn eine vertikale Formoberfläche beschichtet werden soll, wird ein Schichtmaterial gemäß der Erfindung vorzugsweise in Kombination mit einem konventionellen Prepreg benutzt, da die hohe Haftfähigkeit eines konventionellen Materials hilfreich ist, um das Material gemäß der Erfindung in Position zu halten. Alternativ kann auch Schichtmaterial gemäß der Erfindung beschichtet mit einem Haftmittel oder Binder benutzt werden.

[0084] Das Schichtmaterial gemäß der Erfindung kann insbesondere auch in Kombination mit Prepreg-Bändern benutzt werden. Die Kombination des Schichtmaterials der Erfindung mit Prepreg-Bändern ist vorteilhaft, da das Material gemäß der Erfindung das Atmen der Bänder erlaubt, so dass Fehlstellen vermieden werden oder sogar umgangen werden. Die Anordnung ermöglicht sogar die Verwendung von Bändern von niedriger Qualität mit trockenen oder teilweise feuchten äußeren Fasern, da die Fasern beim Aushärten vollständig durchfeuchtet werden, so dass ein qualitativ hochwertiges Laminat gebildet wird.

[0085] Sobald die Schichten des Laminats in die Form gelegt sind, kann das Harz aushärten. Vorteilhafterweise wird ein Härteverlauf gewählt, bei dem die Temperatur bei einem bestimmten Punkt gehalten

wird, an dem die Harzviskosität gering ist. Der gewählte Härteablauf wird abhängig vom Harz festgelegt.

[0086] Auch eine Beschichtung kann auf dem Formmaterial angebracht werden. Die Beschichtung kann eine konventionelle Gel-Beschichtung sein. Geeignete Gel-Beschichtungssysteme umfassen Epoxid mit Zusätzen einer Reihe von Füllern und Pigmenten. Polyester- oder Vinylester-Gel-Beschichtungen können ebenfalls benutzt werden.

[0087] Derartige Gel-Beschichtungen erzielen befriedigende Resultate, sind jedoch arbeitsintensiv in der Aufbringung. Wir haben herausgefunden, dass eine verbesserte Beschichtung erhalten werden kann durch Verwendung eines modifizierten Schichtmaterials gemäß der Erfindung, welches als Schicht nahe an der Form verwendet wird. Das modifizierte Schichtmaterial umfasst eine Schicht aus Harz mit einem leichten Gewebe auf einer Seite und einer nicht gewebten Lage auf der anderen Seite. Dieses Material wird auf dem Werkzeug angeordnet mit der gewebten Schicht an der Form und abgedeckt mit entweder einem konventionellen Formmaterial oder einem Formmaterial gemäß der Erfindung und ergibt eine qualitativ hochwertige Oberfläche ohne, Nadellöcher oder Oberflächenporosität.

[0088] Das Formmaterial gemäß der Erfindung kann allein oder laminiert mit mehreren Schichten mit erfindungsgemäßigem Formmaterial oder konventionellem Formmaterial eingesetzt werden.

[0089] Das Formmaterial gemäß der Erfindung kann für die Herstellung einer großen Bandbreite an Produkten eingesetzt werden. Beispiele sind Produkte aus der Marineindustrie wie etwa Bootskörper, Masten Holme; Produkte der Luftfahrtindustrie, wie etwa Rümpfe; Produkte der Fahrzeugindustrie wie etwa Chassis für PKW's, Lieferwagen oder LKW's; Produkte der Sportindustrie wie etwa Surfboards, Windsurfboards oder andere Sportgeräte wie Fahrräder oder Hockeyschläger sowie Produkte aus anderen Bereichen wie Werkzeuge, Rohre oder Turbinenschaufeln in Windturbinen aus Kompositmaterial.

Bezugszeichenliste

- | | |
|-----------|----------------|
| 1 | Formmaterial |
| 2 | Harzschicht |
| 3 | Faserschicht |
| 4 | Faserschicht 5 |
| 6 | Folie 7 |
| 8 | Vakuum-Folie |
| 9 | Dichtung |
| 10 | Vakuum-Leitung |

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Formmasse, die ein vorgeformtes, zum Gebrauch in Mehrschichten angepasstes Prepreg bildet, wobei die mehrschichtige Formmasse eine Harzmaterialschiicht umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Harzmaterialschiicht eine erste Faserschicht umfasst, die mit deren Oberseite verbunden ist, und eine zweite Faserschicht, die mit deren Unterseite verbunden ist, und zwar durch Kontakt der Harzschicht mit den jeweiligen Faserschichten, wodurch die äußeren Flächen der Formmasse frei von Harz sind und sich trocken anfühlen, um eingeschlossene Luft während der Materialverarbeitung aus der mehrschichtigen Formmasse entweichen zu lassen.

2. Mehrschichtige Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten und zweiten Faserschichten aus demselben Material geformt werden.

3. Mehrschichtige Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten und zweiten Faserschichten aus verschiedenen Materialien geformt werden.

4. Mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die oder jede Faserschicht teilweise mit Harz imprägniert ist.

5. Mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserschicht kontinuierlich ist.

6. Mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserschicht diskontinuierlich ist.

7. Mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Harzmaterial ein wärmehärtendes Polymer umfasst.

8. Mehrschichtige Formmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtende Polymer aus den Folgenden ausgewählt wird: Epoxid, Polyester, Vinylester, Polyimid, Cyanateter, phenolische und Bismaleimid-Systeme, sowie daraus gebildete Modifikationen und Mischungen.

9. Mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die oder jede Faserschicht aus Glasfasern, Kohlenstofffasern, Polyethylenfasern, Aramidfasern, Naturfasern oder modifizierten Naturfasern geformt wird.

10. Mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die

Fasern in der Faserschicht oder in den Faserschichten unidirektional sind.

11. Mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern in der Faserschicht oder in den Faserschichten ein Gewebe sind.

12. Mehrschichtige Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die genannten Faserschichten durch die inhärente Klebrigkeit der benachbarten Oberflächen der Harzschicht an der Harzschicht haften.

13. Mehrschichtige Formmasse zur Verwendung bei der Produktion einer Oberflächenschicht, die eine mehrschichtige Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 12 umfasst.

14. Mehrschichtige Formmasse zur Verwendung bei der Produktion einer Oberflächenschicht nach Anspruch 13, wobei eine gewebte Faserschicht mit einer Oberfläche verbunden wird und eine nichtgewebte Faserschicht mit der gegenüberliegenden Oberfläche verbunden wird.

15. Verfahren zum Formen eines mehrschichtigen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Faserschichten mit der Harzschicht in Kontakt gebracht werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das mit dem Katalysator und irgendwelchen Additiven vermischte Harz auf eine Trägersubstanz aufgetragen wird, bevor es mit der Faserschicht in Berührung kommt.

17. Verfahren zum Formen eines Erzeugnisses, wobei die Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 14 mit der Form in Kontakt gebracht wird und dem Aushärtungsprozess überlassen wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig.1.

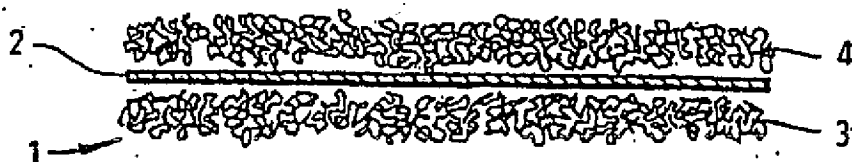


Fig.2.

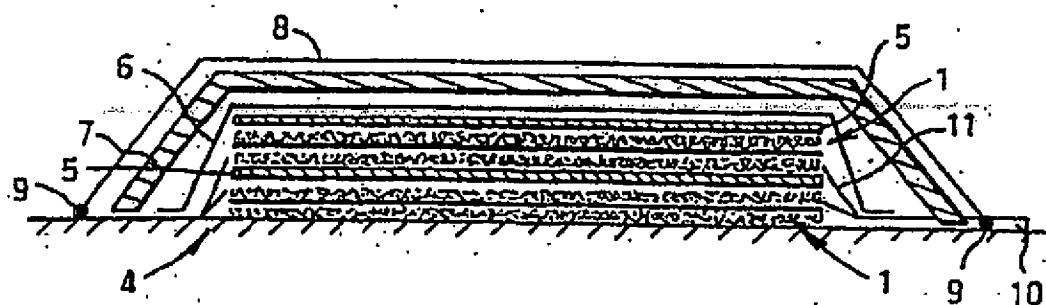


Fig.3.

