

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1284/90

(51) Int.Cl.⁵ : **C08J 5/24**

(22) Anmeldetag: 13. 6.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1992

(45) Ausgabetag: 26. 7.1993

(56) Entgegenhaltungen:

DE-PS3508600 DE-OS2947909 US-PS4495017 US-PS4501787
US-PS4599268
DATABASE WPIL, NR. 84-254339
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, C FIELD, 2-120 330

(73) Patentinhaber:

ISOVOLTA ÖSTERREICHISCHE ISOLIERSTOFFWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
A-2355 WIENER NEUDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) PREPREG VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) Prepreg auf Basis von unidirektional angeordneten, mit einem duromeren Kunststoffgemisch imprägnierten Verstärkungsfasern wie Glasfasern, Kohlefasern, Aramidfasern und dgl., wobei das Kunststoffgemisch ein Epoxidharz, ein Phenolharz, gegebenenfalls einen Beschleuniger sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe wie Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Elastifizierungsmittel, Netzmittel und dgl. enthält.

Ein derartiges Prepreg dient aus Ausgangsmaterial für heiß zu verpressende Verbundwerkstoffe mit hoher Dauertemperatur- und Chemikalienbeständigkeit.

AT 396 240 B

Die Erfindung betrifft ein Prepreg auf Basis von unidirektional angeordneten mit duromeren Kunststoffen imprägnierten Verstärkungsfasern wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern und dgl. sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

5 Solche Prepregs werden durch Tränken von Verstärkungsfasern mit duromeren Kunststoffen hergestellt. Aus diesen Prepregs werden Composite-Teile für den Flugzeug- und Maschinenbau sowie für die Sportartikelherstellung gefertigt. An diese Composite-Teile werden nun eine Reihe von Anforderungen wie hohe dynamische mechanische Eigenschaften sowie hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit gestellt. Es ist bekannt, für derartige Composite-Teile Prepregs zu verwenden, deren Verstärkungsfasern mit hochfunktionellen Epoxydharzen imprägniert sind, wodurch wohl die gewünschte Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit nicht aber die geforderten dynamisch mechanischen Eigenschaften wie ausreichende Zähigkeit der gefertigten Composite-Teile erreicht werden.

Ferner ist es bekannt, für die Imprägnierung Epoxydharzmischungen, denen ein stickstoffhaltiger Härter zugesetzt wird, einzusetzen, was zwar die geforderte Zähigkeit, nicht aber die ausreichende Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit der gefertigten Composite-Teile mit sich bringt.

15 Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Prepreg auf Basis von unidirektional angeordneten, mit duromeren Kunststoffen imprägnierten Verstärkungsfasern anzugeben, wobei die aus diesen Prepregs hergestellten Lamine eine hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit ohne Verminderung ihrer dynamisch mechanischen Eigenschaften wie der Zähigkeit aufweisen sollen.

20 Diese Aufgabe wird in dem erfindungsgemäßen Prepreg gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß seine Verstärkungsfasern mit einem Kunststoffgemisch, das ein Epoxydharz, ein Phenolharz, gegebenenfalls einen Beschleuniger sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe wie Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Elastifizierungsmittel, Netzmittel und dgl. enthält, imprägniert sind, wobei im Prepreg die Anteile an Verstärkungsfasern vorteilhafterweise 30 - 80 Gew.%, an Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch 70-20 Gew.% sowie an Zusatzstoffen 0 - 30 Gew.% betragen.

25 In dem Diagramm gemäß Fig. 1 sind die Biegefestigkeitsverluste des aus dem erfindungsgemäßen Prepreg hergestellten Laminates (A) vor und nach einem sogenannten High-Pressure-Cooker-Test im Vergleich zu den entsprechenden Meßwerten an Vergleichsprodukten (B), (C) und (D) gegenübergestellt. Diese sind Lamine, die aus Prepregs hergestellt wurden, die stickstoffhaltige Härter enthaltende Epoxydharze enthalten.

30 Während des genannten High-Pressure-Cooker-Tests werden die Probekörper (A), (B), (C), (D) in einem Autoklaven aufeinanderfolgend eine Stunde bei 120 °C /1,5 bar und danach zwei Stunden bei 140 °C/2,7 bar einer Wasserdampfbelastung unterzogen. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß der Verlust an Biegefestigkeit bei den Vergleichsproben (B), (C), (D) wesentlich höher ist als jener des aus dem erfindungsgemäßen Prepreg hergestellten Probekörpers (A).

35 Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Prepreg im Harzgemisch als Phenolharz ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft aber von 1:0,6 bis 1:0,85.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Herstellen des erfindungsgemäßen Prepregs anzugeben.

40 In diesem Verfahren wird dem Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch vor dem Imprägniervorgang ein Lösungsmittel im Bereich von 0 - 20 Gew.% zugesetzt, wobei dieses Gemisch mittels einer Rakel auf eine kontinuierlich bewegte Trennfolie in Form einer Schicht aufgebracht wird, in welche dann die zulaufenden, endlosen Verstärkungsfasern hineingedrückt und dadurch imprägniert werden.

45 Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung dieses Verfahrens wird ein lösungsmittelfreies Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch zum Imprägnieren eingesetzt, das vor dem Imprägniervorgang zwecks Verringerung der Viskosität auf erhöhte Temperatur gebracht wird.

50 Vorteilhafterweise durchläuft dieses Gelege aus imprägnierten Verstärkungsfasern zusätzlich eine Heizeinrichtung, in der das Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch in einen vorbestimmten B-Zustand übergeführt und das gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel abgedampft wird, und danach gegebenenfalls einen Kalandrierer. Ferner wird vorzugsweise als Phenolharz ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft von 1:0,6 bis 1:0,85, eingesetzt.

Diese Prepregs werden erfindungsgemäß zur Herstellung von heiß ausgehärteten Verbundwerkstoffen verwendet, wobei die Aushärtung zum Beispiel in einer geschlossenen Form, aber auch in einem auf einem Dorn aufgewickelten Zustand erfolgt.

Die Erfindung wird anhand des nachstehenden Beispiels erläutert.

Beispiel:

1) Herstellung des Phenolharzes

60 Das Phenolharz wird zum Beispiel auf Basis eines Phenol-Formaldehyd-Kondensationsproduktes in zwei Stufen hergestellt, wobei man in der ersten Stufe Phenol und Formaldehyd in einer wäßrigen Lösung im Molverhältnis Phenol:Formaldehyd im Bereich von etwa 1:0,3 bis 1:0,7 versetzt, durch Zugabe einer flüchtigen Säure ein saures Milieu einstellt und das Ganze bis zum Abschluß der Kondensationsreaktion auf einer erhöhten

Temperatur hält, daß man danach - in einer zweiten Stufe - dem Reaktionsprodukt der ersten Stufe, das zu einem geringen Teil aus Phenol und sonst überwiegend aus Dihydroxydiphenylmethan besteht, Formaldehyd in einer Menge zusetzt, so daß das Molverhältnis aus in der ersten Stufe eingesetztem Phenol:Gesamtmenge des in beiden Stufen umgesetzten Formaldehyds vorteilhaft im Bereich von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft 1:0,6 bis 1:0,85, liegt, und man die Kondensationsreaktion bei erhöhter Temperatur fortsetzt und beendet, und daß man das Kondensationsprodukt vom Wasser abtrennt und außerhalb des Reaktionskessels erstarren läßt und zerkleinert. Dabei kann nach Beendigung der Kondensationsreaktion und der Entfernung des Wassers das noch verbliebene Phenol (Monohydroxybenzol) durch Wasserdampfdestillation zumindest zum größten Teil entfernt werden.

2) Prepregherstellung

Zu 100 g Epoxydharz vom Typ eines Bisphenol-A-Diglycidylethers und

80 g Phenol-Formaldehydkondensationsprodukt im Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,75 werden 0,2 g BDMA (= Benzoldimethylamin) als Beschleuniger zugegeben, das Gemisch auf 40 °C erwärmt, so daß sich eine Viskosität von 15.000 mPa.s einstellt. Dieses vorerwärmte Harzgemisch wird mit einer Rakel in einer Stärke von 0,15 mm auf eine Trennfolie aufgetragen. In diesen Harzfilm werden auf einer gekrümmten Fläche vorgespannte, parallelisierte Glasrovings eingedrückt, wobei die Durchtränkung der Glasrovings mit dem Harzgemisch erfolgt. Der so entstandene Verbund wird durch eine Heizzone geführt, in der eine Temperatur von 110° bis 160 °C herrscht, wodurch ein vorbestimmter B-Zustand des Imprägnierharzes erreicht wird. Anschließend wird das Prepreg durch einen Kalandrierer geführt und sodann in einer Kühlzone auf Raumtemperatur abgekühlt.

3) Probekörperherstellung und Prüfung

15 Lagen der wie beschrieben hergestellten Prepregs werden unter einem Druck von 7 bar bei 170 °C zu Laminaten verpreßt und ausgehärtet. Aus diesen Laminaten werden dann die Probekörper für den High-Pressure-Cooker-Test hergestellt. Dazu werden die Probekörper (A), (B), (C) und (D) in einem Autoklaven eine Stunde bei 120 °C/1,5 bar und danach zwei Stunden bei 140 °C/2,7 bar unter Wasserdampf erhitzt. Es wurde die Biegefestigkeit (MPa) der Probekörper vor und nach dem Test ermittelt.

In nachstehender Tabelle werden die Biegefestigkeitsverluste dieser Probekörper einander gegenübergestellt.

	Biegefestigkeitsverlust (%)
Laminat aus erfindungsgem. Prepreg A	14,5
Vergleichskörper B	17,4
C	17,7
D	39,5

PATENTANSPRÜCHE

1. Prepreg auf Basis von unidirektional angeordneten, mit einem duromeren Kunststoffgemisch imprägnierten Verstärkungsfasern wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffgemisch ein Epoxydharz, ein Phenolharz, gegebenenfalls einen Beschleuniger sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe wie Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Elastifizierungsmittel, Netzmittel und dgl. enthält.

2. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Prepreg die Anteile an Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch 70 bis 20 Gew.%, an Verstärkungsfasern 30 bis 80 Gew.% sowie an Zusatzstoffen 0 bis 30 Gew.% betragen.

3. Prepreg nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es im Harzgemisch als Phenolharz ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft aber von 1:0,6 bis 1:0,85, enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines Prepregs nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls dem Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch vor dem Imprägniervorgang ein Lösungsmittel im Bereich von 0 bis 20 Gew.% zugesetzt wird und daß dieses Gemisch mittels einer Rakel auf eine kontinuierlich bewegte Trennfolie in Form einer Schicht aufgebracht wird, in welche dann die zulaufenden, endlosen Verstärkungsfasern hineingedrückt und dadurch imprägniert werden.

5. Verfahren zur Herstellung eines Prepregs nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein lösungsmittelfreies Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch eingesetzt wird und daß dieses lösungsmittelfreie Epoxydharz-Phenolharz-Gemisch vor dem Imprägniervorgang zwecks Verringerung der Viskosität auf erhöhte Temperatur gebracht wird.

5

6. Verfahren zur Herstellung eines Prepregs nach den Ansprüchen 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Gelege aus imprägnierten Verstärkungsfasern zusätzlich durch eine Heizeinrichtung führt, in der das Epoxyd-Phenolharz-Gemisch in einen vorbestimmten B-Zustand übergeführt und das gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel abgedampft wird, wonach das Prepreg gegebenenfalls einen Kalandrierer durchläuft.

10

7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Phenolharz ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt im Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:0,9, vorteilhaft von 1:0,6 bis 1:0,85, eingesetzt wird.

15

8. Verwendung eines Prepregs nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Ausgangsmaterial zur Herstellung von heiß ausgehärteten Verbundwerkstoffen.

20

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

Fig. 1

