



Wirtschaftspatent

Teilweise bestaetigt gemaeß § 6 Absatz 1 des
Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1305 63

Int.Cl.³

3(51) B 29 D 3/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP 39 a3/134 490

(22) 31.08.68

(45) 15.06.83

(44) 12.04.78

(71) siehe (72)

(72) JUNGE, KARL H., DIPL.-ING., DD;

(73) siehe (72)

(74) DIPL.-ING. KARL H. JUNGE, 1020 BERLIN, HEINRICH-HEINE-STR. 4

1170 Bin. Köpenick, Frau Holle Str 10

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOMOGENEN FASERVERSTAERKTEN WERKSTOFFEN

134490

Verfahren zur Herstellung von homogenen faserverstärkten
Werkstoffen

=====

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von homogenen faserverstärkten Werkstoffen aus mit ungesättigten Polyester- oder Epoxidharzen ggf. mit Katalysatoren blasenarm beschichteten liegenden faden-, seil-, strang- oder bandförmigen Glasfaserverstärkungsmaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist kein Verfahren zur Herstellung von homogenen faserverstärkten Werkstoffen aus mit ungesättigten Polyester- oder Epoxidharzen blasenarm beschichteten liegenden faden-, seil-, strang- oder bandförmigen Glasfaserverstärkungsmaterialien bekannt.

Es sind lediglich Verfahren zur Herstellung von inhomogenen faserverstärkten Werkstoffen aus genannten Harzen und Verstärkungsmaterialien bekannt.

Diese Verfahren werden im wesentlichen in zwei Herstellungsstufen durchgeführt und gliedern sich in manuelle, mechanische und automatische Verfahren.

In der ersten Verfahrensstufe zur Herstellung dieser vorgenannten faserverstärkten Werkstoffe werden ungesättigte Polyester- oder Epoxidharze und Verfestigungsinitiatoren genau dosiert, miteinander vermischt bzw. verrührt, wobei Blasen eingearbeitet werden.

Zur Entfernung mindestens einiger Blasen wird diese Mischung dann eine von der Initiatorart und -menge abhängige Zeit stehen gelassen, wenn dies wegen der beginnenden Reaktion möglich ist. Danach wird diese Mischung insbes. auf liegende

11.NOV.1982*040705

134490

oder liegend transportierte Verstärkungsmaterialien gebracht, die damit verfahrensabhängig getränkt und benetzt werden.

In der zweiten Verfahrensstufe zur Herstellung dieser inhomogenen Werkstoffe erfolgt deren Verfestigung in Abhängigkeit von der Initiator- und Verfestigungsart.

Harze ohne Paraffinlösungen unterliegen in beiden Verfahrensstufen der schädlichen Luftinhibierung, und Harze mit Paraffinlösungen werden durch die Bildung der Paraffinschicht an ihrer Oberfläche und das Absetzen der Initiatoren zusätzlich inhomogen.

Bei größeren Mengen bringt die Dosierung, Mischung und Entlüftung der initiierten Harze nur bei kurzen Topfzeiten etwa unter 1 h Reinigungs- und Arbeitsschutzprobleme mit sich; bei kleinen Mengen ist zusätzlich das Dosieren, Mischen und Entlüften der bereits während der Mischung eingeleiteten Verfestigungsreaktion und wegen der ungünstigen Mischungsverhältnisse Harz zu Initiatoren von z.B. 100:2:2 auch bei größeren Topfzeiten problematisch.

Nach dem Verfahrensschritt der Entlüftung wird die Harzmischung durch die Düsen eines über den Verstärkungsmaterialien angeordneten Tränksystems auf die Verstärkungsmaterialien aufgespritzt oder auflaufen gelassen.

Auch hierbei werden neben der Luftinhibierung durch den Spritz- oder Auflaufvorgang Blasen in das Harz und somit zwischen die Verstärkungsmaterialien eingearbeitet.

Insbes. zur Tränkung und Benetzung ist als rein manuelles Verfahren das sogenannte Handauflegeverfahren (Metallkleben und glasfaserverstärkte Kunststoffe, VEB Verlag Technik, Berlin 1961, S. 120-123) bekannt, das noch heute überall in der Welt in Einzel- oder Taktproduktion angewandt wird. Hierbei wird zuerst der Kunststoff, insbes. ungesättigtes Polyesterharz, das vorher mit Härter und Beschleuniger gemischt ist, auf die mit Trennmitteln versehene Herstellungsform gebracht, z.B. mit Pinseln aufgestrichen oder

11.NOV.1982*046705

134490

mit Sprüh- oder Spritzeinrichtungen aufgespritzt. Danach wird das Verstärkungsmaterial, z.B. in Form von Glasmatten, aufgelegt. Dieser Vorgang kann auch umgekehrt durchgeführt werden, d.h. zuerst wird das Verstärkungsmaterial aufgebracht, und danach wird auf dieses der flüssige Kunststoff aufgegossen und verteilt. Diese Schicht wird nun mit Pinseln oder Lammfell- oder Bürstenwalzen oder besser mit Rillenwalzen aus Kunststoff oder Metall so gleichmäßig wie möglich über die gesamte Fläche mehrfach punkt- und reihenweise betupft und/oder mit den Walzen überrollt. Auf diese Weise wird das Verstärkungsmaterial mit dem Harz getränkt und ein Laminat erzeugt, und je nach Intensität und Geschicklichkeit des Arbeiters werden die Fasern der Verstärkungsmaterialien mehr oder weniger benetzt. Dieser Vorgang muß nach dem Auflegen je einer weiteren Verstärkungsmateriallage oder -schicht und Aufbringen des Harzes wiederholt werden.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es sehr zeitintensiv ist, die Qualität der Erzeugnisse von der Geschicklichkeit, Kraft und Ausdauer des Arbeiters und von den vorhandenen Werkzeugen und auch von der Verarbeitungszeit (Topfzeit) des Harzes, insbes. von der in das Harz eingebrachten Härter- und Beschleunigermenge abhängt. Ist die Beschleunigermenge gering, ist die Topfzeit und insbes. die Polymerisationszeit (Dauer der Aushärtung) groß, so daß als Nachteil große Zykluszeiten (bis 12 und mehr h) für die Herstellungsform auftreten.

Ein gleichmäßiges Auftragen des Harzes auf größere Flächen, z.B. durch Gießen oder Spritzen und ein nachträgliches Verteilen auf der Herstellungsform oder den Verstärkungsmaterialien und auch ein gleichmäßiges Betupfen und Überrollen ist auf manuellem Wege nicht möglich. Aus diesem Grunde entstehen im Laminat harzreiche und harzarme Stellen und andererseits mehr oder weniger benetzte Stellen, die die Qualität des Laminates bzw. der Schichten oder des Gegenstandes wesentlich herabsetzen.

11. NOV. 1982 * 046705

134490

Mit Pinseln oder Bürsten oder den genannten Walzen sind zwar auf ebenen oder leicht gekrümmten Herstellungsformen größere Blasen oder auch Lunker aus dem entstehenden Laminat herausdrückbar, jedoch bei Gegenständen mit Kanten und Ecken an diesen nicht oder nur zum Teil entfernbar.

Kleinere Blasen sind durch den Tupf- und/oder Überrollvorgang, auch wenn dieser mehrmals wiederholt wird, nicht entfernbar, sondern sie werden sogar noch mit hineingearbeitet. Auch ein vollständiges Benetzen der Verstärkungsmaterialien mit dem Harz und/oder ein vollständiges Verdichten bzw. ein inniger Verbund der Werkstoffe bzw. Lamine ist auf diese Weise nicht möglich.

Das Handauflegeverfahren, insbes. der Verfahrensschritt "Aufbringen der Werkstoffe auf die Oberfläche der Herstellungsform", ist durch das Faser/Harz-Spritzverfahren (Plaste und Kautschuk 7 (1960) Nr. 5, S. 220-223) mechanisiert worden. Bei diesem Verfahren werden die Verstärkungsmaterialien in Form von Glasfasersträngen (Rovings) kontinuierlich einem Schneidwerk zugeführt, das die Rovings in kurze Enden schneidet. Mittels Preßluft werden diese Kurzfasern durch eine Düse nach außen transportiert, und unmittelbar danach wird darauf durch weitere in Richtung zum Faserstrom angeordnete Düsen je eine Harz/Härter- und Harz/Beschleuniger-Mischung aufgespritzt, und auf diese Weise werden sehr viele Blasen in das Harz und zwischen die Fasern eingearbeitet. Die Vorrichtung ist in Form einer Pistole ausgebildet und wird mit der Hand möglichst gleichmäßig über die Oberfläche der Herstellungsform geführt, wodurch diese beschichtet wird. Nach jeweiligem Auftragen einer Schicht muß diese genau wie bei dem Handauflegeverfahren betupft und/oder überrollt und verdichtet und nach Möglichkeit von vielen Blasen und Lunkern befreit werden.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht ebenfalls in der manuellen Verarbeitung, dem entsprechenden Aufwand, dem ungleichmäßigen Auftrag der Werkstoffe auf die Oberfläche

11 NOV. 1982 * 046705

134490

der Herstellungsform und der unzureichenden Verdichtung und Entlüftung.

Der Vorteil besteht jedoch darin, daß der Auftrag der Werkstoffe auf die Formoberfläche wesentlich rationeller geschieht, jedoch dieser Vorteil wird je nach Verwendungszweck dadurch teilweise oder vollständig kompensiert, daß das Laminat bzw. die ausgehärteten Schichten oder Gegenstände eine geringe Festigkeit wegen der nur möglichen Verarbeitung von Kurzfasern gegenüber dem Handlaminieren von Matten oder Geweben aufweisen.

Der Verfahrensschritt "Betupfen und/oder Überrollen" beim Handauflegeverfahren sollte dadurch mechanisiert werden, daß den Haaren oder Borsten eines großen Pinsels bzw. einer Bürste (Französisches Patent 1 248 014) oder einer Bürstenwalze (Französisches Patent 1 273 003) vibrierende Bewegungen erteilt wurden und diese über die freie Oberfläche des Verstärkungsmaterials bzw. des Harzes bewegt wurden. Auf diese Weise sollten Blasen zerstört werden.

Der gewünschte Effekt trat jedoch nicht ein, da sich die Haare oder Borsten durch die Bewegung des Pinsels bzw. der Bürste (Französisches Patens 1 248 014) über die Oberfläche der Werkstoffe entgegengesetzt der Bewegungsrichtung umbiegen, mit dem Harz verkleistern, über die Oberfläche der Werkstoffe rutschen, hochstehende Verstärkungsfasern mit dem Harz mitnehmen und die Oberfläche dadurch aufreißen. Durch dieses Umbiegen der Haare nehmen diese die vibrierenden Bewegungen bzw. Kräfte in sich auf, kompensieren diese und sind nicht in der Lage, eine Wirkung auf das Laminat auszuüben.

Sind die Borsten so steif, daß sie sich nicht umbiegen, erzeugen diese bei Bewegung hinter sich Rillen im Kunststoff, die von oben aus zufließen, dabei Luft bzw. Luftblasen in sich einschließen, hochstehende Verstärkungsfasern mitrei-

11.NOV.1982*046703

134490

Ben und die Oberfläche des Verstärkungsmaterials vor sich her- und zusammenschieben und somit Falten und Lunker bilden.

Die Anwendung der genannten Bürstenwalze (Französisches Patent 1 273 003) ermöglicht beim Überrollen der Werkstoffe durch die Borsten jeweils nur eine punktweise Berührung auf einer Linie oder einer schmalen Zone, erzeugt in der Oberfläche des Harzes nadelstichförmige Löcher, reißt diese nach hinten auf und die Oberfläche des Verstärkungsmaterials hoch, bringt Blasen ein, nimmt durch Reibungselektrizität die hochgerissenen Fasern mit, wickelt diese um sich und verkleistert sich selbst mit dem Harz.

Sollten die Borstenenden die dünnen und im Querschnitt kreisförmigen Verstärkungsfasern beim Überrollen wirklich treffen, rutschen die spitzen Borstenenden entweder sofort von selbst von der konvexen Faser Oberfläche ab oder werden beim Überrollvorgang sofort weggezogen, so daß auf diese Weise der gewünschte Effekt ebenfalls nicht eintritt.

Mit beiden Vorrichtungen ist weder eine Glättung der Oberfläche der Werkstoffe und schon gar nicht der gewünschte Effekt erzielbar.

Die britische Patentschrift 780 667 beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von dünnen Platten aus Glasmattenzuschnitten, bei dem die Zuschnitte mit einem einen Katalysator enthaltenden und dadurch heiß härtbaren ungesättigten Polyesterharz getränkt werden. Die Glasmattenzuschnitte werden hierbei auf einer Zellophanfolie abgelegt, die mit den Mattenzuschnitten durch ein endloses und über eine feste Grundplatte geführtes umlaufendes Transportband bewegt wird. Durch eine über dem Mattenzuschnitt angeordnete Zerstäuberdüse wird das Harz mit Preßluft auf den Glasmattenzuschnitt gespritzt und danach kontinuierlich mit einer Abdeckfolie abgedeckt, auf die quer zur Transportrichtung des Mattenzuschnittes entweder ein messerartiger oder ein rollenförmiger Vibrationsstößel nahe der Auflauffläche der Abdeckfolie über

11.NOV.1982*046705

134490

der Folie angeordnet ist. Der Stößel wird durch einen Schwinganker angetrieben, der mit der Netzfrequenz von 50 Hz schwingt.

Der Stößel übt auf diese Weise entgegen der Transportrichtung und schräg zur Folienoberfläche und über diese auf die Oberfläche des mit Harz beschichteten Mattenzuschnittes linienförmige Stoßbewegungen aus, wodurch die beim Aufspritzen des Polyesterharzes in dieses und in den Mattenzuschnitt zwangsweise durch die Preßluft eingebrachten Luftblasen aus der Oberfläche des mit Harz beschichteten Mattenzuschnittes entgegen der Transportrichtung hinausgeschoben werden sollen.

Ist der Stößel als Rolle ausgebildet und wirkt dieser wie beschrieben mit einer weiteren an diesem, jedoch unter der Ablagefolie angeordneten Rolle zusammen, werden das Folien/Harz/Glasmattenzuschnittpaket wie beim messerartigen Stößel linienförmig dann in die Schwingungen versetzt und die genannten Lufteinschlüsse mindestens zum Teil hinausgeschoben, wenn die Dicke des genannten Paketes mindestens gering größer dem Abstand der beiden Rollen ist.

Auch in diesem Fall wie mit dem messerartigen Stößel werden das Harz und der Zuschnitt zwischen den Folien zusammengedrückt oder in Abhängigkeit der Dicke zusammengepreßt, so daß in beiden Fällen und hier verstärkt noch durch die gleichsinnige Schwingbewegung beider Rollen keine Relativbewegung zwischen dem Harz und den Glasfasern erfolgen kann, die jedoch für jede Tränkung und insbes. für die Benetzung der Fasern mit dem Harz unbedingt erforderlich ist.

Die auf diese Weise hergestellten Platten sind infolge noch vorhandener Lufteinschlüsse und wegen schlechter Tränkung und Benetzung Ausschluß oder höchstens noch für den Kleingärtner zu verwenden.

Ein weiterer Nachteil ist die schräge Übertragung der Stöße, weil dadurch quer zur Transportrichtung einerseits eine

11 NOV. 1982 * 040705

134490

Wulstbildung vor der Messerschneide oder der Rolle erzeugt wird und andererseits Querrillen in die Oberfläche des genannten Harz/Verstärkungsmaterialzuschnittes gestoßen werden, wodurch die Lufteinschlüsse zerteilt und nur teilweise ausgetrieben werden, zumal in der Nähe der Wulst durch das an den Folien klebende Harz ein Sogeffekt im Zusammenhang mit der Wulstbildung entsteht. Weiterhin entstehen die gleichen Nachteile wie durch die zuvor beschriebenen vibrierenden Bürsten oder Bürstenwalzen.

Außerdem ist die Dauer der Schwingungsausübung durch die linienförmige Einwirkungsfläche von Stößelschneide oder -rolle während des Transportes so gering, daß schon aus diesem Grund eine Wirkung, d.h. eine gute Entlüftung und eine Verbesserung der Tränkung und der Benetzung, nicht erzielbar ist.

Das DE-Patent 1 179 357 beinhaltet ein Verfahren zum Herstellen von Bahnen oder Platten aus glasfaserverstärktem Kunststoff mit mehreren Spritzeinrichtungen, das mittels Preßluft ein Gemisch aus Schnitffasern (also Kurzfasern) und einem Zweikomponentenkunstharz mit der Preßluft senkrecht auf eine Folie aufspritzt. Diese Folie wird anschließend mit dem Zweikomponentenkunstharz/Schnitffaser-Luftgemisch zur Beseitigung der größten, durch das Aufspritzen mittels Preßluft erst erzeugten und unter Druck in das Harz und zwischen die Fasern eingebrachten Lufteinschlüsse (also die verfahrensbedingt eingebrachten Lufteinschlüsse) auf einem durch Vibratoren angetriebenen Rütteltisch gerüttelt, und anschließend wird das verbleibende Gemisch mit Hilfe einer hin- und hertransportierbaren, auf das Gemisch aufsetzbaren und mit diesem transportierten Vakuumglocke zur Entfernung der feinen Lufteinschlüsse evakuiert. Danach wird das Gemisch kalandriert und gehärtet bzw. polymerisiert, also eine flache Platte hergestellt.

11 NOV. 1982 * 046705

134490

In diesem Stand der Technik ist weiterhin ausgesagt, "daß es Vorteile bietet, wenn auf dem Wege von der Vakuumzone zu den Kalanderwalzen eine Vorpolymerisation des Kunstharzes erfolgt, indem über einen beheizten Untertisch oder Infrarotlampen Wärme zugeführt wird. Die weitere Aushärtung erfolgt in der bisher üblichen Weise, entweder in Preßplattensätzen unter Druck oder drucklos. Die Materialbahn kann dann unter Wärmezufuhr heiß oder aber - wenn ein Zweikomponentenharz angewendet wird - bei Raumtemperatur, also kalt gehärtet werden".

Es ist weder sinnvoll noch erforderlich, erst mittels mehreren komplizierten und teuren Faser/Harz-Spritzanlagen Schnitffasern zu erzeugen und diese gemeinsam mit dem Harz und der zum Transport der Schnitffasern erforderlichen Preßluft aufzuspritzen, also verfahrensbedingt erst größte Lufteinschlüsse einzubringen, um diese dann durch einen relativ aufwendigen und durch Vibratoren angetriebenen Rütteltisch wieder zu entfernen und dadurch gleichzeitig die Schnitffasern senkrecht zu halten.

Als weiterer Nachteil kommt hinzu, daß mehrere nebeneinander angeordnete Faser/Harz-Spritzanlagen erforderlich sind, die nie synchron arbeiten und somit von vornherein ungleichmäßig das genannte Gemisch auftragen.

Außerdem spritzen diese Anlagen entweder mit Abstand nebeneinander oder überlappt ineinander und meist über den Rand der Auftragsfläche hinaus oder hören weit davor auf, erzeugen dadurch zusätzlich faser- und/oder harzarme und/oder faser- und/oder harzreiche Stellen und reichern gleichzeitig die umgebende Raumluft stark mit den gesundheitsschädlichen Lösungsmittel- oder Monomerdämpfen (Styrol) an, so daß damit die vom Arbeitsschutz geforderten MAK-Werte nicht eingehalten werden können.

Die aufwendigen genannten Spritzanlagen und der genannte Rütteltisch, der nur zur Entfernung der verfahrensbedingt

11. NOV. 1982 * 046705

134490

eingebrachten Lufteinschlüsse dient, könnten entfallen, wenn das Kunstharz und die Fasern drucklos aufgebracht würden, denn dann brauchen nur durch die Vakuumlöcke die feinen im Harz befindlichen Lufteinschlüsse entfernt zu werden.

Auch die Art der Entfernung der feinen Lufteinschlüsse durch eine auf das Schnitffaser/Harzgemisch pilgerschrittartig aufsetzbare und wieder abhebbare Vakuumlöcke ist nicht sinnvoll, denn erstens werden durch den Glockenrand und das Gewicht der Glocke während des Aufsetzens Harz und Schnitffasern zur Seite gedrückt, und in Abhängigkeit des angelegten Vakuums wird der Glockenrand durch das Gemisch gedrückt und somit dieses stark geschädigt, und zweitens werden bei jedem Abheben der Glocke Schnitffasern und Harz mit hochgerissen, und auf diese Weise wird das schichtartige Gemisch fast völlig zerstört.

Durch das Einblasen von Luft in die Glocke zum Abheben dieser erfolgt in Abhängigkeit des Druckunterschiedes des angelegten Vakuums zu normalem Luftdruck eine verstärkte Luftinhibierung, die zuerst eine klebende Oberfläche nach der Aushärtung hinterläßt und die im Verein mit den im Harz vorhandenen Luftblasen durch die stattfindende Reaktion zwischen Styrol, Sauerstoff und Peroxidhärter in absehbarer Zeit zur völligen Zerstörung der ausgehärteten Platte führt.

Bei Verwendung von Schnitffasern, die auf die genannte Weise weder exakt getränkt und schon gar nicht benetzt werden, auch wenn dieses Gemisch durch die Vakuumlöcke nicht zerstört würde, können keine Platten mit Belastungsvorzugsrichtung, weder in einer noch in zwei und schon gar nicht in drei Vorzugsrichtungen erzeugt werden.

Weiterhin ist es unsinnig, bei einer Kalthärtung noch durch zusätzlichen Wärmeeintrag "vorzupolymerisieren", weil dadurch nicht vorpolymerisiert werden kann, sondern die Kettenreaktion sofort fast schlagartig durch die sich multiplikativ überlagernden Wärmen (Reaktionswärme und zugeführ-

11.NOV.1982*040705

134490

te Wärme) durchgeführt wird und das auch noch in der Gelphase, wo die Reaktionswärme sowieso schlagartig ansteigt, so daß durch beide Wärmen eine Zersetzung des Harzes unausbleiblich ist und von vornherein Ausschluß produziert wird.

Das weiterhin verwendete Gemisch aus Schnitffasern und Harz, das ebenfalls durch Wärme vorpolymerisiert und anschließend durch Wärme polymerisiert werden soll, läßt sich, da es initiatorlos ist, überhaupt nicht vorpolymerisieren und auch nicht durch Wärme polymerisieren, auch nicht in Preßplattensätzen unter Druck oder drucklos, so daß auch diese Aussage wie die durch Wärme "vorpolymerisierte Kalthärtung" eine Irreführung der Fachwelt sind.

Auch die im genannten DE-Patent genannte Herstellung von vorpolymerisierten Platten oder Bahnen ist nicht möglich, weil die Herstellung solcher Vorprodukte nicht nur Katalysatoren für die spätere Härtung, sondern neben weiteren Werkstoffen bzw. Füllstoffen bestimmte Metalloxide erfordert, die zur Eindickung des Polyesterharzes infolge einer Metallsalzreaktion über einen längeren Reifeprozess führen, so daß auf diese Weise ohne jede "Vorpolymerisation und auch ohne Wärme" Vorprodukte erzeugt werden.

Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung von Formteilen, insbes. von Rohren, Hohlprofilen oder Behältern werden die Werkstoffe auf eine als Wickelkern (USA-Patent 2 785 442, Fig. 1 und 2) oder in eine als Schleuderform (USA-Patent 2 785 442, Figur 7) ausgebildete Herstellungsform gebracht bzw. kontinuierlich zugeführt oder aufgewickelt. Das geschieht durch über die Oberfläche des Kernes oder der Form bewegbare Werkstoffzuführungsvorrichtungen.

Der Nachteil dieser Verfahren besteht ebenfalls darin, daß auf diese Weise auch keine blasen- oder lunkenfreien Gegenstände erzeugt werden können, daß die Verstärkungsmateria-

11.NOV.1932*046705

134490

lien nicht ausreichend getränkt und benetzt werden, harzreiche und harzarme Stellen, z.B. durch Ablaufen des Harzes bei der Drehbewegung entstehen und bei der Zuführung von faden-, strang- oder bandförmigen Verstärkungsmaterialien mindestens einige Fäden durch unterschiedliche Faden- oder Zugspannung reißen und/oder eine Schlingen- oder Wulstbildung entsteht und auf diese Weise keine einwandfreien Gegenstände herstellbar sind.

Auch bereitet die Polymerisation von insbes. dickwandigen Werkstoffen Schwierigkeiten, insbes. durch die dabei entstehende hohe Reaktionswärme, so daß die Topfzeit erhöht und damit auch die Zykluszeit wesentlich erhöht werden muß.

Des weiteren sind Verfahren (Metallkleben und glasfaserverstärkte Kunststoffe, VEB Verlag Technik, Berlin 1961, S. 127 und 128-129) bekannt, bei denen die Verstärkungsmaterialien in den Hohlraum einer zweiteiligen Herstellungsform eingebracht werden. Der Hohlraum dieser Form muß der genauen Größe, der Form und Oberflächenkontur und auch der Dicke oder der Wandstärke des herzustellenden Werkstoffes entsprechen, und die Form muß aus Festigkeitsgründen und Konturentreue aus Stahl oder aus poliertem Aluminium bestehen. Die Herstellung einer solchen Form ist, insbes. bei geringer Wandstärke oder auch komplizierter Form des in dieser zu erzeugenden Formteiles schwierig und teuer.

Nach dem Zusammenbringen und Abdichten beider Formhälften nach vorherigem Einbringen der trockenen Verstärkungsmaterialien wird entweder die im Formhohlraum befindliche Luft ausgepumpt bzw. ein verfahrensspezifisch geringes Vakuum angelegt (Vakuumverfahren - Metallkleben und glasfaserverstärkte Kunststoffe, VEB Verlag Technik, Berlin 1961, S. 127) und danach das flüssige Harz infolge des Druckunterschiedes zur freien Atmosphäre eingesaugt, oder das Harz wird in die mit Entlüftungsöffnungen und Steigern versehene Herstellungsform gedrückt (Druck- oder Injektionsverfahren - ebenda, S. 127), durchdringt in beiden Fällen das Verstärkungs-

11 NOV. 1932 * 046705

134490

material und treibt beim Verfahren (ebenda, S. 127) die Luft aus den Entlüftungsöffnungen.

Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß das Verstärkungsmaterial die Herstellungsform vollständig ausfüllen muß, aber nicht zusammenpreßbar ist und das Einlegen dieses Materials bei Teilen höherer Tiefe oder Höhe deshalb schwierig ist, weil sich die Verstärkungsmaterialien an Ecken und Kanten nicht dehnen und unerwünschte Falten bilden.

Weiterhin müssen die Verstärkungsmaterialien beim Schließen der Herstellungsform genau an den Rändern anliegen und dürfen sich hierbei nicht verschieben. Da dieser Vorgang beim Schließen der Form nicht beobachtbar ist, wird oft Ausschuß produziert, z.B. dadurch, daß die Ränder zu wenig Verstärkungsmaterial und zu viel Harz enthalten und bei Belastung abbrechen.

Da die Verstärkungsmaterialien in einer solchen Form nicht oder nur ungenügend aufeinandergedrückt werden können, ist eine Verdichtung des Laminates nicht möglich, und der Anteil der Verstärkungsmaterialien ist sehr gering. Auch ist von Nachteil, daß das Einsaugen oder das Eindrücken des Harzes in die Form sehr langsam erfolgen muß und nur ein geringes Vakuum angelegt werden darf, da sich das Verstärkungsmaterial sonst durch das Fließen des Harzes in der Form verschiebt und auch bei gering höherem Vakuum durch Verdampfung von Lösungsmitteln im Harz, insbes. von Styrol, Gasblasen entstehen.

Die Herstellung blasen- und lunkerfreier Formteile und auch ohne harzreiche, und/oder harzarme Stellen ist bei beiden Verfahren schwierig und bei komplizierten Teilen kaum möglich, da sich beim Vakuumverfahren die im Harz befindliche Luft an der höchsten Stelle der Form sammelt und beim Injektionsverfahren die Steiger nicht immer an der richtigen Stelle und in genügender Anzahl anbringbar sind. Das Beseitigen der Steiger und das Entformen ist auch schwierig.

11.NOV.1982*046705

134490

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Werkstoffen ist das Preßverfahren, das sich in Kalt- (Metallkleben und glasfaserverstärkte Kunststoffe, VEB Verlag Technik, Berlin 1961, S. 128-129) und Heißpreßverfahren (Modern Plastics 43 (Februar 1966, S. 72-78 und 166-168) gliedert und bei dem die Werkstoffe unter hohem Druck bzw. hoher Preßkraft zwischen Stempel und Matrize erzeugt werden. Das Verfahren eignet sich nur für die Herstellung von Teilen oder offenen Hohlkörpern einfacher Gestalt und gegenüber den Flächenabmessungen geringer Tiefe und erfordert Hochleistungspressen von z.B. 30 Mp Preßkraft für die Herstellung eines 1 m^2 großen Preßteils. Die Anwendung solcher Pressen erfordert riesige Fundamente und Stempel und Matrizen aus Sonderstählen.

Das Verfahren ist nur für die Herstellung relativ kleiner Teile bei Großserien wirtschaftlich einsetzbar und ermöglicht nicht die Herstellung von hinterschnittenen Teilen bzw. Hohlkörpern. Die hergestellten Teile sind jedoch dann hochdicht und luftblasenarm bis luftblasenfrei und weisen einen hohen Verstärkungsmaterialanteil auf, wenn sämtliche Maßnahmen für das Beschicken der Form und ein besonderer Vorgang beim Zufahren der Form, beim Polymerisieren und beim Entformen eingehalten wird.

Ein weiterer Nachteil aller genannten Verfahren, bei denen die Werkstoffe in der freien Atmosphäre verarbeitet werden, besteht darin, daß das Einatmen der Kunststoff-, insbes. der Lösungsmitteldämpfe gesundheitsschädlich ist und daß dieser Nachteil mit der Erhöhung der Verarbeitungs- und Polymerisationszeit steigt. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, Verfahren zu finden, die zwar eine hohe Verarbeitungszeit für die Herstellung auch großer Teile zulassen, d.h. also die Topfzeit verlängern, die aber nach der Verarbeitung die Gegenstände rasch polymerisieren bzw. aushärten lassen, was insbes. bei kontinuierlicher Herstellung notwendig ist.

11.NOV.1982*046705

134490

Dieser Stand der Technik zeigt, daß die Herstellung einer blasenarmen, möglichst homogenen Mischung aus Harz und Verfestigungsinitiatoren wegen der bei der Mischung zwangsläufig in das Harz eingearbeiteten Luftblasen, dem Absetzen (Entmischen) der Initiatoren im Harz und der Problematik der Luftinhibierung bereits ein schwer realisierendes Problem ist, das progressiv mit steigender Harzviskosität unlösbar wird.

Diese Inhomogenität der Harzmischung wird durch die noch stärkere Inhomogenität der Verstärkungsmaterialien infolge ihrer Faseranordnung und Kapillarstruktur bei Kontakt miteinander vervielfacht.

Gleiches gilt für eine möglichst vollständige blasenarme Tränkung und Benetzung der Verstärkungsmaterialien mit der genannten Harzmischung, weil eine vollständige Tränkung außer niedrigen Viskositäten bzw. dünnflüssigen Harzen (die durch einen hohen Monomeranteil oder Verdünnungsgrad wiederum ungünstig sind) den gleichmäßigen blasenfreien und vollständigen Austausch der in den kapillarartigen Zwischenräumen der Verstärkungsmaterialien befindlichen Atmosphäre (bestehend aus einem Gasgemisch, insbes. Luft und/oder Wasserdampf und Feststoffpartikeln) durch das Harz und eine vollständige Benetzung, die noch schwerer wegen Oberflächenspannungen und Grenzflächeneffekten zu verwirklichen ist, einen vollständigen Austausch der an der Grenzfläche der Verstärkungsfasern befindlichen Atmosphäre durch das Harz erfordert.

Vorgenannte Probleme werden noch durch die unpolare Molekülcharakteristik und die genannten Grenzflächeneffekte der organischen Harze und ihrer geringen Affinität zu den anorganischen Verstärkungsmaterialien vergrößert, wodurch eine Verbindung beider sehr erschwert wird, eine vollständige Benetzung nicht möglich ist, die Inhomogenität erhöht wird, die Verstärkungsmaterialien stets sichtbar bleiben und sich

11.NOV.1982*046505

134490

zusätzlich insbes. an der Oberfläche des Werkstoffes stark markieren.

Die der Tränkung und Benetzung der Verstärkungsmaterialien folgende und als zweite Verfahrensstufe erforderliche Verfestigung bzw. Härtung oder Polymerisation des Harzes im Laminataufbau bringt unabhängig von der Härtungsart und besonders bei Kombination mehrerer Härtungsarten weitere große Probleme mit sich und umso größere, je inhomogener der bisher erzeugte Laminataufbau ist, wobei sich die Problematik aus der ersten Verfahrensstufe während der Durchführung der zweiten Verfahrensstufe nicht additiv, sondern multiplikativ vergrößert.

Die am längsten bekannte Verfestigungs- bzw. Härtungsart für ungesättigte Polyester- oder Epoxidharze ist die sogenannte Kalthärtung, die bei Temperaturen zwischen 15 und 25 °C mit einem Zweikomponenteninitiatorsystem, für ungesättigte Polyesterharze meist bestehend aus Peroxidhärter und Kobaltbeschleuniger und für Epoxidharze meist aus Amin- oder Polyaminhärter bestehend, ggf. unter Zusatz entsprechender Beschleuniger, durchgeführt wird.

Die Kalthärtung erfordert in Abhängigkeit der Initiatormenge eine lange Härtezeit, wobei die Gelier- und Verfestigungszeit größer bzw. wesentlich größer als die Topfzeit ist. Eine Topfzeit von etwa 1 h bedingt bis zu einem technisch brauchbaren Vernetzungsgrad (oder Vernetzungsdichte) ca. 24 h Härtezeit.

Inbes. bei ungesättigten Polyestern verdunsten besonders während der Härtung Styrolanteile, wodurch sich das exakt eingestellte Verhältnis ungesättigtes Polyester zu Styrol topf- und härtezeitabhängig negativ verändert und die erforderliche Vernetzungsdichte nicht erreicht wird.

Aus diesem Grunde sind kaltgehärtete Harze weniger beständig als warmgehärtete, was sich in einer geringen Stand-

11. NOV. 1982 * 046705

134490

zeit unter Umweltbedingungen ausdrückt. Hinzu kommt, daß Styrol nicht nur aus dem Laminat verdunstet (wodurch der Arbeitsechutz schwer oder nicht zu sichern ist), sondern auch in die im Polyester befindlichen Luftblasen, wo Styrol mit dem dortigen Luftsauerstoff und Peroxid unter Bildung von Benzaldehyd reagiert. Dieses Reaktionsprodukt diffundiert in das Polyesterharz und infolge mangelnder Benetzung insbes. auch zwischen die Glasfasern und das Harz, hebt in diesen Bereichen die Wirkung des Peroxids auf und damit die Durchhärtung und führt relativ schnell zu Delaminierungen und zur völligen Zerstörung des hergestellten Teils.

Wird jedoch eine kürzere Topfzeit und somit auch eine etwas kürzere Gelier- und Verfestigungszeit, also eine geringere Härtezeit angestrebt, so erhöht sich die Reaktionstemperatur schon bei geringer Erhöhung der Initiatoranteile insbesondere in der Gelphase (in der höhere Temperaturen wesentlich schädlicher sind als in der Verfestigungsphase) und führt wegen der genannten Inhomogenität der Harze mindestens an einigen Stellen im Laminat bis zur Zersetzung des erzeugten faserverstärkten Werkstoffes.

Einen Ausweg aus dieser prekären Situation suchte man in der sogenannten Warmhärtung, die neben dem erforderlichen Zweikomponenteninitiatorsystem (Härter und geringer dosierter Beschleuniger) Wärme erfordert. Diese Härtung wird unterhalb der Anspringtemperatur der Peroxide bei Temperaturen zwischen 40 bis 80 °C durchgeführt.

Die Vorteile der Warmhärtung gegenüber der Kalthärtung bestehen in der längeren Topfzeit des Harzgemisches und der relativ kürzeren Gelier- und Verfestigungszeit, also insgesamt in einer Verkürzung der Härtezeit, wodurch die Formen schneller frei werden und der Ausstoß erhöht wird. Ein weiterer Vorteil ist die erreichbare höhere Vernetzungsdichte und damit eine längere Standzeit des auf diese Weise hergestellten faserverstärkten Werkstoffes.

11 NOV 1982 * 046705

134490

Demgegenüber erfordert die Warmhärtung neben einer exakteren Mischung eine wesentlich genauere Dosierung und eine möglichst allmähliche Erwärmung des Laminates auf die genannten Temperaturen, weil sich die zugeführte Wärme und die Reaktionswärme insbes. in der Gelphase multiplikativ überlagern und diese Prozesse bis heute nicht beherrschbar sind, so daß somit mindestens gleiche Schäden wie bei der Kalthärtung genannt, entstehen.

Hinzu kommt, daß eine homogene Erwärmung des Laminates wegen der bisherigen Inhomogenitäten auch bei allmählicher Erwärmung technisch nicht realisierbar ist.

Auch ist der erforderliche Energie- und Apparateaufwand für die Erwärmung des Laminates kostenintensiv und nachteilig.

Die Warmhärtung brachte also auch nicht die erwarteten Vorteile.

Aus diesem Grunde entwickelte man die sogenannte Heißhärtung (Modern Plastics 43 (Februar 1966) S. 72-78 und 166-168), die jedoch nur bei Verarbeitung in beheizten Preßwerkzeugen und bei kontinuierlicher Herstellung von dünnen Schichten oder dünnwandigen Werkstoffen anwendbar ist, die aber die Zugabe eines Beschleunigers erübrigt, jedoch Temperaturen oberhalb der Anspringtemperatur der Peroxide zwischen 80-160 °C erfordert.

Die Vorteile gegenüber der Warmhärtung sind kurze Formbelegungszeiten beim Pressen und eine schnelle Härtung und beim kontinuierlichen Verfahren eine schnellere Härtung und in beiden Fällen eine höhere Vernetzungsdichte.

Der Nachteil dieser Heißhärtung gegenüber der Warmhärtung besteht im wesentlich höheren Energieaufwand, den besonders hohen Temperaturen in der Gelphase und darin, daß die genannten Harze und insbes. ungesättigte Polyesterharze während der Härtung temperaturabhängig bis zu etwa 8 Volumenprozent neben den genannten Zersetzungerscheinungen schwinden (Volumenkontraktion).

11 NOV. 1982 * 046705

134490

Durch diese hohen Temperaturen schwinden die Harze nicht nur in sich, sondern sie schwinden wegen des großen Temperaturunterschiedes und des entstehenden Wärmestaus an den Grenzflächen zwischen organischem Harz und anorganischem Verstärkungsmaterial stark von den Verstärkungsfasern ab.

Diese Erscheinungen werden noch durch die genannten Inhomogenitäten von Harzmischung und Verstärkungsmaterial verstärkt, so daß auch hier Ausschuß produziert wird, der durch die starke Markierung der Glasfasern sogar sichtbar ist.

Eine weitere Härtingsart (UV-Härtung) wurde durch das britische Patent 585 179 aus dem Jahre 1947 bekannt. Dort ist eine durch UV-Strahlen induzierte Polymerisation von ungesättigten organischen Verbindungen, insbes. von Styrol und Vinyl- oder Vinylidenverbindungen mit Hilfe von UV-empfindlichen Härtingsinitiatoren aus löslichen organischen Disulfiden beschrieben.

Wegen erforderlicher Schutzgasatmosphäre und gasdichten Kammern, stundenlangen Polymerisationszeiten und dergl., auch in Kombination mit einer Heißhärtung unter Peroxidzusatz, ist das Verfahren praktisch bedeutungslos.

1955 wurde festgestellt (Industrial Engineering Chemistry 47 (1955) S. 2125-2129), daß sich auch ungesättigte Polyesterharze in ganz dünnen Schichten durch UV-Strahlen härten oder vernetzen bzw. polymerisieren lassen, wenn diesen ein UV-empfindlich aktiver Härtingsinitiator, ein sogenannter UV-Aktivator oder Sensibilisator zugegeben wird und daß eine solche Substanz Benzoin ist.

Dasselbe gilt auch für Epoxidharze, denen als Sensibilisator aromatische Onium- oder Diazoniumsalze zugegeben werden.

Da mit solchen Harz/Sensibilisator-Mischungen die Topfzeit unter Berücksichtigung ihrer geringen Dunkellagerstabilität gegenüber den anderen Härtingsarten verlängerbar ist, hat

11 NOV. 1982 * 046705

134490

es nicht an Versuchen gefehlt, auf diese Weise auch dünne Schichten aus glasfaserverstärkten ungesättigten Polyestern zu härten bzw. zu polymerisieren.

Erste Versuche wurden im Jahre 1956 durch das USA-Patent 2 750 320 bekannt. Dort wurden kontinuierlich ein bis drei sehr dünne Glasgewebeklebebahnen von Vorratsrollen abgezogen, zusammengeführt, durch einen Vorwärmofen transportiert, dort auf Temperaturen über 100°C aufgeheizt und anschließend nacheinander durch zwei Tränkwanne gezogen. Danach wurde das getränkte Laminat beidseitig durch Zellophanfolien abgedeckt, an seiner Oberfläche durch Kalibrierwalzen egalisiert und dann durch einen 18 m langen, aus drei von unten auf das Laminat gerichteten trichterförmigen Heißluftgebläse-sektionen bestehenden Polymerisationstunnel geführt, in dem zusätzlich beidseitig, jedoch in unterschiedlichem Abstand zum Laminat insgesamt 170 Leuchtstoffröhren von je 40 W mit einer Ausgangsleistung im hierbei chemisch wirksamen UV-Bereich von je 8 W angeordnet sind.

Das in den Tränkwanne enthaltene Polyesterharz enthält außer dem Benzoin-sensibilisator einen Peroxidhärter.

Die kombinierte UV/Heiß-Härtung dauerte bei einer Schichtdicke von 0,15 mm und einer durchgehenden Tunneltemperatur von 103°C 15 Minuten und bei einer Schichtdicke von maximal 1,4 mm bei einer durchgehenden Tunneltemperatur von 110°C 18 Minuten.

Die in der ersten Verfahrensstufe auf diese Weise hergestellte Folie oder dünne Platte ist ebenfalls völlig inhomogen; einerseits durch die während dem Durchtransport der Verstärkungsmaterialien durch die Tränkwanne ständig durch die Verstärkungsmaterialien in das Harz und damit auch in das Laminat eingebrachten und somit in diesem verbleibenden Luftblasen, die nicht und auch nicht durch die nur die Oberfläche glättenden Kalibrierwalzen entfernt werden, andererseits durch das Absetzen der Initiatoren in den beiden Tränkwanne

11 NOV 1982 * 046765

134490

und durch die ständige Luftinhibierung bis zur Abdeckung des Laminates mit den Zellophanfolien.

Diese Nachteile der Inhomogenität aus der ersten Verfahrensstufe sind in der zweiten Verfahrensstufe nicht zu beseitigen, sondern vergrößern sich zwangsweise.

Durch die hier in Kombination mit der UV-Härtung durchgeführte Heißhärtung über 100 °C mit Peroxid treten die bereits bei der Heißhärtung genannten Nachteile auch hier unvermindert auf. Hinzu kommt, daß die Heißluft nur von unten auf das Laminat geblasen wird und nicht von oben, so daß die Temperatur im Laminat von unten nach oben geringer wird und besonders auf diese Weise die Inhomogenität verstärkt wird.

Da außerdem das Laminat gleichzeitig durch die genannten Leuchtstoffröhren von unten und oben bestrahlt wird, jedoch in unterschiedlichen Abständen und dazu noch so, daß die Leuchtstoffröhren auf der unteren schon stärker aufgeheizten Laminatseite noch näher am Laminat angeordnet sind als die oberen Leuchtstoffröhren, wodurch die genannte Inhomogenität noch zunimmt, falls hier überhaupt eine UV-Härtung stattfindet!

Zur in diesem Stand der Technik angestrebten Härtung durch UV-Strahlen muß ausgesagt werden, daß eine solche Härtung nicht stattfindet, weil einerseits die im genannten UV-Bereich abgegebene Leistung auch schon ohne Berücksichtigung des Abstandes der Leuchtstoffröhren, der Extinktion und von Glasfasern viel zu gering ist, nur 38 W/m^2 beträgt und weil andererseits der genannte Sensibilisator nur in einem ganz schmalbandigen Wellenbereich innerhalb des UV-Bereiches von maximal 5 bis 10 nm wirksam ist, obwohl der abgestrahlte Bereich ca. 200 nm umfaßt, so daß von den genannten 38 W maximal 5 %, also nur $1,9 \text{ W/m}^2$ wirksam werden könnten, wenn der Sensibilisator durch die UV-Strahlen anregbar wäre.

11.NOV.1982*046705

134490

Da jedoch ungesättigte Polyesterharze ohne Glasfaserverstärkung die genannten UV-Strahlen bereits bei einer Schichtdicke von 0,1 mm unter 320 nm total absorbieren und oberhalb 320 nm die durch das Bouguer-Lambertsche Gesetz definierte Extinktion auftritt, die Lichtenergie mit dem Quadrat des Leuchtstoffröhrenabstandes abnimmt und weil durch die Glasfasern genannte Erscheinungen wesentlich verstärkt werden, führt die angestrebte UV-Härtung noch nicht einmal zur Anhärtung der Oberfläche des Laminates, so daß im Ergebnis hier nur eine reine Heißhärtung mit allen ihren Nachteilen durchgeführt wird.

Ein weiterer Stand der Technik hatte das Ziel (Plastics Technology, New York, Z (1961) Nr. 6, S. 39-46), neue Wege zur Verlängerung der Topfzeit, insbes. der Dunkellagerstabilität von ungesättigtem Polyester zu erschließen und dabei gleichzeitig die Gelier- und Verfestigungszeit, also insgesamt die Härtungs- bzw. Polymerisationszeit zu verkürzen und auf diese Weise auch glasfaserverstärkte Gegenstände herzustellen. Das wurde hierbei mit Hilfe der UV-Härtung mit dem genannten Benzoin-Sensibilisator, einem weiteren Sensibilisator aus Benzil, einer Peroxid/Sensibilisator- und einer Peroxid/Kobaltbeschleuniger/Sensibilisator-Mischung versucht.

Das Glasgewebe wurde hierbei manuell auf eine flache Form gelegt, mit Harz übergossen, mit einer Folie luftdicht gespannt, zwischen diese und die Form ein Absaugstutzen angebracht und daran ein geringes Vakuum erzeugt.

Hierbei treten die gleichen Nachteile wie beim eingangs beschriebenen Handauflegeverfahren auf. Hinzu kommt noch, daß die an der Folie anliegende Oberfläche des Laminates durch Faltenbildungsprozesse während des zur Verhinderung einer Luftinhibierung durchgeführten Absaugens der zwischen der Folie und der Laminatoberfläche befindlichen Luft wellig wird. Durch den dadurch erzeugten Sog wird gleichzeitig

11 NOV 1982 * 040705

134490

ein Harzfluß in Richtung des Absaugstutzens erzeugt, der ein Entfernen der Luftblasen aus dem Laminat verhindert, so daß auch auf diese Weise eine homogene Tränkung und Benetzung ebenfalls nicht stattfindet.

Bei Verwendung des mit Benzoin gemischten Harzes mußte das mit einer Dicke von ca. 3 mm erzeugte Laminat einer Größe von etwa $3,5 \text{ m}^2$ mit 6 handelsüblichen UV-Lampen von je 275 W, die nur bei 296,7 nm emittierten, bei einem Lampenabstand von ca. 68 cm bis zur Verfestigung 105 Minuten lang von oben bestrahlt werden.

Bei Verwendung des mit Benzil gemischten Harzes war unter gleichen Bedingungen, jedoch mit auf 30 cm verkürztem Lampenabstand eine Verfestigungszeit von 240 Minuten erforderlich.

Das eingangs gesteckte Ziel wurde also weder mit Benzoin, noch mit Benzil als Sensibilisator erreicht.

Die Dunkellagerstabilität des Harzes betrug mit Benzoin maximal 2 bis 3 Tage, die Gelierzeit 15 Minuten und die Verfestigungszeit 90 Minuten.

Bei Benzil betrug die Dunkellagerstabilität mehr als 14 Tage, die Gelierzeit aber 90 Minuten und die Verfestigungszeit 150 Minuten, d.h. also die Härtezeit hierbei insgesamt 240 Minuten, also 4,0 h bei einer Schichtdicke von ca. 3 mm!

Bei Vergleich mit vorgenannten anderen Härtingsarten sind die Vorteile zur Kalthärtung und Warmhärtung gering und zur Heißhärtung sogar negativ.

Das konnte auch nicht anders sein, denn das Laminat konnte weder in der ersten noch in der zweiten Verfahrensstufe homogen hergestellt werden; in der zweiten Stufe nicht nur wegen der Inhomogenitäten aus der ersten Stufe, sondern wegen der hohen Absorption des Harzes und der Glasfasern, insbes. im genannten Wellenbereich (unter 320 nm), der hierbei progressiv von oben nach unten abnehmenden Strahlungslei-

11 NOV. 1982 * 046705

134490

stung durch Extinktion und der damit unmittelbar einhergehenden Abnahme der Vernetzungsdichte in gleicher Weise. Dies äußert sich wiederum insbes. im Reststyrolgehalt, der in einer Tiefe von etwa 0,3 bis 0,4 mm bereits doppelt so hoch ist wie an der Laminatoberfläche. Diese inhomogene Vernetzungsdichte ändert sich auch nicht bei Verlängerung der Bestrahlungszeit.

Da der Reststyrolgehalt insbes. ein Maß für die Vernetzungsdichte und die Festigkeit des erzeugten Gegenstandes insgesamt ist und die Wärmeformbeständigkeit und Naßfestigkeit auch davon abhängen, läßt sich leicht nachweisen, wie inhomogen und störanfällig ein auf diese Weise hergestelltes und fotopolymerisiertes Laminat ist.

Auch durch dieses Verfahren war es weder möglich, unverstärkte ungesättigte Polyesterharz/Sensibilisator-Mischungen wegen dem Absetzen und der schlechten Löslichkeit und Wärmestabilität der genannten Sensibilisatoren im Harz und der eingemischten Luftblasen einwandfrei, also homogen herzustellen, die an sich schon inhomogenen Verstärkungsmaterialien mit dieser inhomogenen Harzmischung blasenarm und einwandfrei zu tränken und zu benetzen, nur durch UV-Sensibilisatoren initiierte Polyesterharze auch hoher Dunkel-lagerstabilität (Benzil) in kurzen Zeiten durch UV-Strahlen zu härten, noch diese inhomogenen glasfaserverstärkten Polyesterharzlaminate wegen ihrer hohen Extinktion weder homogen noch mit dem erforderlichen Vernetzungsgrad, weder in dünnen Schichten noch in den genannten Schichtdicken bis maximal 3 mm durch UV-Strahlen zu härten und schon gar nicht in einem Bestrahlungsgang in Gelierzeiten unter 10 Minuten und Verfestigungszeiten unter 1 Stunde.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil dieser Härtingsart besteht einerseits darin, daß für die Härtung von ungesättigten Polyesterharzen UV-Strahlen verwendet werden müssen, weil die genannten Sensibilisatoren nur auf UV-Strah-

11 NOV 1982 * 046705

134490

len chemisch reagieren und dadurch in die Polymerisation auslösende freie Radikale zerfallen.

Andererseits emittieren die verwendeten Strahler entweder im gesamten UV-Bereich von mindestens 200 nm und hier meist noch ungleichmäßig verteilt, die Sensibilisatoren sprechen aber in diesem Bereich nur auf etwa 10 nm an, und noch dort, wo die Strahleremission gering ist; oder die Strahler emittieren nur in einer ganz bestimmten Wellenlänge von z.B. 296,7 nm, die Sensibilisatoren sprechen aber auf diese Wellenlänge nur zu etwa 5 % an, so daß in beiden Fällen die Radikalausbeute sehr sehr gering ist und auf diese Weise die genannten Härtezeiten von 2 bis 4 Stunden nicht verringert werden können.

Mischinitiatoren, d.h. ein Gemisch von UV-Sensibilisatoren mit herkömmlichen Initiatoren, führen insbes. wegen Entmischungerscheinungen im Harz weiterhin zu Inhomogenitäten in der Vernetzungsdichte in einzelnen unterschiedlichen Tiefen des Laminates durch überlagerte UV- und Wärmehärtung.

Hinzu kommt, daß es bisher in keiner Weise gelungen ist, weder inhomogene, noch homogene Werkstoffe aus glasfaserverstärkten und nur einen UV-Sensibilisator enthaltenden ungesättigten Polyesterharzen nur durch genannte UV-Strahlen, weder im Minutenbereich bei Schichtdicken unter 3 mm noch im gleichen Bereich bei größeren Schichtdicken herzustellen, und hier setzt die Erfindung ein.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der Nachteile der genannten Verfahren zur Herstellung von inhomogenen faserverstärkten Werkstoffen und die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von homogenen faserverstärkten Werkstoffen aus mit ungesättigten Polyester- oder Epoxidharzen ggf. mit Katalysatoren blasenarm beschichteten liegenden faden-,

11.NOV.1982*046765

134490

seil-, strang- oder bandförmigen Glasfaserverstärkungsmaterialien und besteht darin, bei diskontinuierlicher und kontinuierlicher Herstellung die Topfzeit der ungesättigten Polyester- oder Epoxidharze zu verlängern und eine schnelle und bessere bzw. homogene Tränkung der Verstärkungsmaterialien bei gleichzeitiger Erhöhung des Verstärkungsmaterialanteils zu erreichen, jedoch dabei insgesamt die Herstellungszeit wesentlich zu verkürzen und von manuellen Verfahren abzukommen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von homogenen faserverstärkten Werkstoffen aus mit ungesättigten Polyester- oder Epoxidharzen ggf. mit Katalysatoren blasenarm beschichteten liegenden faden-, seil-, strang- oder bandförmigen Glasfaserverstärkungsmaterialien zu schaffen, bei dem durch zweckmäßigen maschinellen Einsatz und Zusammenfassung mehrerer Verfahrensschritte der Arbeitsaufwand herabgesetzt, die Herstellungszeit insgesamt und insbes. die Polymerisationszeit wesentlich verkürzt wird, bisher übliche teure Herstellungseinrichtungen, wie z.B. Hochleistungspressen und die dafür erforderlichen teuren Werkzeuge in Fortfall kommen, die Werkstoffe entlüftet, insbes. von Blasen und hohlen Stellen (Lunkern) befreit, miteinander zum innigen Verbund gebracht und die erforderlichen Qualitäts- und Festigkeitseigenschaften durch unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Werkstoffe und durch mehrfache gleiche oder unterschiedliche, von außen auf die Werkstoffe ausgeübte und/oder im Innern hervorgerufene und in diesen wirkende physikalische und chemische Reaktionen erzeugt werden.

Die technischen Ursachen der Mängel der bekannten Lösungen bestehen zusammengefaßt darin, daß es bisher nicht möglich war, homogene Werkstoffe auch komplizierter Gestalt und grö-

11.NOV.1982*046705

134490

Berer Abmessungen aus faserverstärkten Werkstoffen mechanisiert oder automatisiert herzustellen und für diskontinuierliche und kontinuierliche Verfahren gleichermaßen anzuwenden, ohne die genannten Hochleistungspressen - mit denen nur Werkstoffe einfacher Gestalt und geringer Tiefe in kleinen Abmessungen herstellbar sind - zu benutzen.

Durch wissenschaftliche Analyse der bekannten Lösungen und ihrer Nachteile und erfinderische Ideen gelang es, ein Verfahren zur Herstellung von homogenen faserverstärkten Werkstoffen aus mit ungesättigten Polyester- oder Epoxidharzen ggf. mit Katalysatoren blasenarm beschichteten liegenden faden-, seil-, strang- oder bandförmigen Glasfaserverstärkungsmaterialien zu schaffen, bei dem die Werkstoffe in der jeweils erforderlichen Form, Menge und Zeiteinheit den einzelnen Herstellungsstufen zugeführt und dort be- bzw. verarbeitet werden, insbes. die Verstärkungsmaterialien vorzugsweise mit den ungesättigten Polyester- oder Epoxidharzen automatisch getränkt und benetzt und danach polymerisiert bzw. verfestigt werden.

Erfindungsgemäß geschieht das dadurch, daß auf die liegenden Fasern blasenarm die Harze mit lichtempfindlichen Aktivatoren aufgebracht werden, diese mit Harz beschichteten Fasern senkrecht zur Faserrichtung bis zum Eintreten einer Verbundstruktur zwischen Fasern und Harz mechanisch in Schwingungen versetzt werden und dieser Verbund in Abhängigkeit von Dicke und Ausgangswerkstoffen mit elektromagnetischen Wellen im Lichtwellenbereich bestrahlt wird.

In verschiedenen Anwendungsfällen ist es erfindungsgemäß von Vorteil, daß die Harze mit lichtempfindlichen Aktivatoren und bekannten Katalysatoren aufgebracht werden.

Auch ist es erfindungsgemäß zweckmäßig, daß die mit Harz beschichteten Fasern in einer oder mehreren Etappen in mechanische Schwingungen versetzt werden.

11 NOV 1982 * 040505

134490

Insbesondere für eine schnelle Verfestigung ist es nach der Erfindung vorteilhaft, daß der Verbund in einer oder mehreren Etappen bestrahlt wird.

In den meisten Fällen ist es erfindungsgemäß günstig, daß die Verstärkungsmaterialien vorgespannt werden.

Ausführungsbeispiel

Die genannten flüssigen Harze werden vor ihrer Verarbeitung vorzugsweise mit auf die genannten Wellen reagierenden lichtempfindlichen Aktivatoren bzw. aktivierenden Zusätzen gemischt und danach mit den Verstärkungsmaterialien blasenarm in Kontakt gebracht.

Insbesondere bei kontinuierlichem Verfahren werden die Harze vor und/oder während der Schwingungsbehandlung bzw. während der Zuführung und/oder unmittelbar nach dem Aufbringen auf Oberflächen zur Polymerisation durch Bestrahlung ange-regt und nach der Schwingungsbehandlung bei gesteuertem Reaktionsverlauf polymerisiert und verfestigt.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes im diskontinuierlichen Verfahren geschieht auf folgende Weise:

Zuerst wird die für die Herstellung des Werkstoffes diesem in Gestalt und Größe angepaßte Herstellungsform vorbereitet. Dies geschieht in bekannter Weise dadurch, daß auf die vorzugsweise erwärmte Oberfläche dieser unbewegten bzw. stillstehenden Herstellungsform nach deren Säuberung ein Trennmittel aufgebracht wird. Auf diese Schicht wird, falls der herzustellende Werkstoff nicht transparent sein soll, eine Farbschicht bzw. eine sogenannte Gelcoatschicht aufgebracht bzw. aufgespritzt. Auf diese Schicht werden nun je nach erforderlicher Schichtdicke Verstärkungsmaterialien und mit lichtempfindlichen Aktivatoren gemischte Harze blasenarm

11 NOV. 1982 * 046565

134490

aufgebracht. Nach dem Aufbringen werden diese Werkstoffe mit der Herstellungsform in die genannten Schwingungen versetzt und dabei und/oder danach den genannten elektromagnetischen Wellen geeigneter Wellenlänge und Dosisleistung ausgesetzt, wodurch das genannte Harz verfestigt wird.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes im kontinuierlichen Verfahren geschieht wie folgt, wobei die Gestalt und Oberflächenform des zu erzeugenden Werkstoffes, beispielsweise in Form einer ebenen oder profilierten Platte, eines Profiles, z.B. eines Doppel-T-Trägers, eines Mastes oder Hohlmastes, eines Rohres oder Behälters oder dergl. zu berücksichtigen ist.

Hierbei werden die Werkstoffe bewegten, beispielsweise rotierenden Oberflächen von Herstellungsformen oder Kernen, insbes. Wickelkernen, gleichzeitig oder nacheinander wie Windung neben Windung und/oder schichten- oder lagenweise zugeführt, auf diese aufgebracht, ggf. dort bzw. durch die entsprechende Oberfläche geformt und während der Zuführung und/oder nach dem Aufbringen den genannten Schwingungen und/oder elektromagnetischen Wellen ausgesetzt.

Insbesondere bei kontinuierlicher Herstellung wird die Dicke der Werkstoffschicht bzw. der -schichten in Abhängigkeit von der gleichzeitig oder nacheinander zugeführten Aufbringmenge pro Zeiteinheit variiert. Damit wird die Herstellungszeit des Werkstoffes bzw. die Zykluszeit der Herstellungsform, insbes. des Wickelkerns oder auch bei der Profilverstellung beeinflußt bzw. kann wesentlich verkürzt werden. Da weiterhin Schwingungen unterschiedlicher Frequenz, von Rüttel-, Vibrations- und/oder Ultraschallfrequenz in einer oder mehreren Etappen angewandt werden können, wirkt sich das auch auf die Reduzierung der Herstellungszeit günstig aus.

Von Vorteil ist es, wenn die Werkstoffe nach dem ein- oder mehrschichtigen Aufbringen auf bandförmige Gebilde, Unterlagen oder Folien, auch aus Papier, Pappe, Schaumstoffen,

11 NOV. 1982 * 046705

134490

durchsichtigen Kunststoffen oder dergl. und/oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche einer offenen oder verschließbaren Herstellungsform, eines Kernes, eines Ballons oder Schlauchs oder dgl. den genannten Schwingungen und/oder Wellen ausgesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich die Werkstoffe besser transportieren und durch die genannten Schwingungen und Wellen behandeln und können nach ihrer Verdichtung bzw. der Erzeugung einer homogenen Verbundstruktur schneller ausgehärtet und entformt werden.

Wird eine offene Herstellungsform verwendet, wird das Entstehen von Lösungsmitteldämpfen, z.B. von Styroldämpfen durch die genannten Wellen schnell unterbunden.

Die Bestrahlung mit den genannten Wellen kann eine stetige oder ständige oder auch eine intermittierende bzw. eine intervallmäßig unterbrochene sein und kann bei Stillstand (beispielsweise beim diskontinuierlichen Verfahren) oder während des Transportes der zu verfestigenden bzw. polymerisierenden Werkstoffe und der Strahler durchgeführt werden. Auf diese Weise werden die Harze der einzelnen Schichten oder Lagen gleichmäßig während der Herstellung von innen nach außen polymerisiert bzw. verfestigt, wodurch in Zusammenhang mit der Regelung insbes. der Dosisleistung der Strahlung die Polymerisation bzw. Verfestigung in die Herstellung integriert wird und unmittelbar nach der Herstellung exakt gehärtete Werkstoffe entformt werden können. Dadurch wird die Zykluszeit der Herstellungsformen oder Kerne wesentlich herabgesetzt und die Arbeitsproduktivität gesteigert.

Durch die genannten Schwingungen, beispielsweise die Rüttel- oder Vibrationsschwingungen werden die in den Werkstoffen enthaltenen Blasen nach oben und aus diesen hinaustransportiert und dabei zerstört und die hohlen Stellen durch die Harze und/oder die Verstärkungsmaterialien ausgefüllt. Hierdurch wird neben einer schnellen und innigen Tränkung und Benetzung der Verstärkungsmaterialien mit den Harzen ein

11 NOV 1992 * 046705

134490

inniger Verbund zwischen Fasern und Harz erzielt. Gleichzeitig wird durch die bereits während der Herstellung eingeleitete Polymerisation bzw. Verfestigung ein durchweg gleichmäßig oder homogen aufgebauter Werkstoff erzeugt, wobei außerdem noch die Fasern geschont und wenig oder nicht geschädigt werden.

Kommen Ultraschallschwingungen zur Anwendung, entstehen unvorhersehbare, die Herstellung positiv beeinflussende Effekte, die z.Z. nur zum Teil physikalisch und/oder chemisch deutbar sind. Nicht nur, daß die genannten Blasen und Lunker wesentlich schneller entfernt werden und die Tränkung und Benetzung der Verstärkungsmaterialien mit den Harzen wesentlich rascher vor sich geht, sondern der Verbund zwischen dem Harz und den Verstärkungsfasern wird ebenfalls erhöht.

Enthalten die Harze Thixotropiermittel, werden sie insbes. bei Ultraschalleinwirkung sehr rasch dünnflüssiger bzw. in ihrem Viskositätsgrad wesentlich herabgesetzt, und die zuvor genannten positiven Effekte werden noch verstärkt. Nach Beendigung der Ultraschalleinwirkung härtet das so behandelte Harz sehr rasch aus. Ob hierbei ein Depolymerisations- und/oder Polymerisations- und/oder besonderer Kapillareffekt zusätzlich auftritt, wird angenommen.

Als Verstärkungsmaterialien kommen außer den Fäden oder Seilen Schichten oder bandförmige Gebilde aus Kurzfasern, auch gewellt, Gespinste, Gewebe, Gewirke, oder auch Schnitzel aus den genannten Gebilden, vorzugsweise sämtlich aus Glas, auch in Kombination miteinander, zur Anwendung. Die entsprechende Variation oder Kombination hängt vom jeweiligen Anwendungsfall ab. Durch Kurzfasern, auch wenn diese gewellt sind, wird innerhalb der Schichten ein dreidimensionaler Verbund dadurch erzeugt, daß sich diese Kurzfasern infolge der auf sie wirkenden Schwingungen nach unten bewegen und sich dabei (bei entsprechender Schichtdicke der flüssigen oder

11.NOV.1982*046705

134490

fließfähigen Harze und entsprechender Schwingungsdauer) senkrecht stellen.

Zur physikalischen und/oder chemischen Beeinflussung des Aufbaus und/oder der Verbundstruktur der zu erzeugenden Werkstoffe durch innere und/oder äußere Einwirkungen und/oder Kräfte, insbesondere zur Erzielung verwendungszweckbezogener Eigenschaften werden die flüssigen Harze anstelle oder zusätzlich zu den genannten Katalysatoren mit solchen Zusätzen innig gemischt, die den Verarbeitungs- und/oder Verfestigungs- bzw. Polymerisationsprozeß und/oder ihre Behandlung mit den genannten Schwingungen und/oder elektromagnetischen Wellen beeinflussen, insbes. letzteren auslösen und stimulieren.

Als solche Zusätze, insbes. als aktivierende Zusätze, werden z.B. solche aus mehrwertigen Metalloxiden, Karbonaten, Karbonylen, Mineralien oder ihren Verbindungen, beispielsweise Eisenpentakarbonyl und/oder organische Amine oder ihre Verbindungen, verwendet. Solche aktivierenden Zusätze oder Aktivatoren haben die Eigenschaft, chemische Prozesse auszulösen und zu beschleunigen, insbesondere dann, wenn sie durch elektromagnetische Wellen geeigneter Wellenlänge, beispielsweise durch Lichtwellen (Lichthärtung) bestrahlt werden. Auf diese Weise lösen sie erst bei Bestrahlung den Polymerisationsvorgang aus, bilden Radikale und beschleunigen diesen Vorgang, wodurch die eingangs genannte Topfzeit wesentlich verlängerbar ist.

Zum Beispiel zerfällt Eisenpentakarbonyl bei genannter Bestrahlung in Radikale, wie Eisentetra- und -trikarbonyl und löst dadurch die Polymerisation aus.

Werden den Harzen, die katalysatorlos sind oder die in bekannter Weise Härter und/oder Beschleuniger enthalten, die genannten aktivierenden Zusätze in der richtigen Dosierung beigemischt, beispielsweise nur als Spuren oder in geringen Mengen unter oder über 1 %, vorzugsweise 2 %, ggf. bis 10 %,

11.NOV.1982*046705

134490

kann der Reaktionsablauf bzw. der Polymerisationsablauf im Verein mit der genannten Bestrahlung und entsprechend geregelter Dosisleistung einwandfrei gesteuert werden, was insbes. bei kontinuierlicher Herstellung von ausschlaggebender Bedeutung für die Eigenschaften, insbes. für die Festigkeitseigenschaften der Werkstoffe ist.

Beispielsweise können die organischen Amine, z.B. Triäthanolamin, Allylamin oder dergl. in alkoholischen Lösungsmitteln, ggf. unter Zusatz von Katalysatoren, verwendet werden. Auf diese Weise kann die Viskosität und Reaktion der Harze beeinflusst werden. Weiterhin kann auch als Härter oder Aktivator ein Amin oder ein Diäthylentriamin verwendet werden, in dem beispielsweise ein Versamin gelöst ist.

Zur Integration der Härtung bzw. Polymerisation in die Herstellung werden die Werkstoffe vor oder während der Zuführung zur Verformung und/oder während der Ablage auf den genannten Oberflächen bestrahlt. Hierbei wird zuerst auf die Oberfläche der stillstehenden oder bewegten bzw. gedrehten Herstellungsform außer dem Trennmittel eine Schicht aus faserverstärkten Werkstoffen aufgebracht und entsprechend behandelt. Danach wird eine weitere Schicht aus faserverstärkten Werkstoffen z.B. aus Kurzfasern) aufgebracht und ebenfalls mit den genannten Schwingungen und/oder elektromagnetischen Wellen, jedoch in einem hierfür zur Polymerisation geeigneten Wellenbereich behandelt. Um die Herstellungsgeschwindigkeit und den Bewegungsablauf der Herstellungsvorrichtungen, z.B. des Wickelkerns oder der Transportvorrichtungen, der Mehrkomponentenaggregate und der Strahler und dergl. exakt aufeinander abzustimmen, werden die genannten faden-, seil-, strang- oder bandförmigen Verstärkungsmaterialien in der jeweiligen Zuführungsrichtung gespannt. Auf diese Weise dienen beispielsweise die bandförmigen Verstärkungsmaterialien und/oder die genannten Unterlagen gleichzeitig zum Transport der auf sie gebrachten Harze.

11 NOV. 1982 * 046705

134490

Zur Herstellung von Hohlkörpern oder Behältern kann vorzugsweise auf einem Wickelkern ein entsprechender, beispielsweise zickzack- oder wendelförmiger Geflechtzylinder aus den genannten Verstärkungsmaterialien in erforderlicher Gestalt und Größe hergestellt und mit dem flüssigen Harz getränkt werden.

Die Form- und/oder Oberflächenformgestaltung der zu erzeugenden Werkstoffe erfolgt entweder durch die genannten Schwingungen, weil sich dadurch die faserverstärkten Werkstoffe bzw. entsprechende Schichten an die Oberfläche der Herstellungsform oder die entsprechende Unterlage infolge ihres Eigengewichts schnell anlegen.

Die Formgestaltung der Werkstoffe kann auch dadurch erfolgen, daß die Werkstoffe nach der Behandlung mit den genannten Schwingungen und/oder nach ihrer Bestrahlungsanregung verformt werden. Auf diese Weise werden Vorformlinge oder sogenannte Prepregs erzeugt, die dann später verformt werden.

Am günstigsten ist es, wenn die Schwingungen von unten nach oben wirken, da auf diese Weise die Blasen in Richtung ihres natürlichen Auftriebes aus den Werkstoffen bzw. ihrer freien Oberfläche transportiert werden. Wirken die Schwingungen auf die offene oder geschlossene Herstellungsform und über diese auf die Werkstoffe, ist nur die vorgenannte Möglichkeit der Entfernung der Blasen und Lunker gegeben.

Die Größe und Anzahl der Rüttler, Vibratoren und/oder Ultraschallschwinger ist von der Größe der in Schwingungen zu versetzenden Fläche und der Werkstoffmenge abhängig und entsprechend anzupassen. Die Schwingungsbehandlung erfolgt innerhalb einer oder mehrerer Etappen bzw. Strecken oder Abschnitte, wobei deren Intensität und Dauer so groß sein muß, daß sämtliche Blasen und Lunker entfernt werden und der genannte innige Verbund bzw. die Verbundstruktur entsteht.

11.NOV.1982*046705

134490

E r f i n d u n g s a n s p r u c h
=====

1. Verfahren zur Herstellung von homogenen faserverstärkten Werkstoffen aus mit ungesättigten Polyester- oder Epoxidharzen ggf. mit Katalysatoren blasenarm beschichteten liegenden faden-, seil-, strang- oder bandförmigen Glasfaserverstärkungsmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß auf die liegenden Fasern blasenarm die Harze mit lichtempfindlichen Aktivatoren aufgebracht werden, diese mit Harz beschichteten Fasern senkrecht zur Faserrichtung bis zum Eintreten einer Verbundstruktur zwischen Fasern und Harz mechanisch in Schwingungen versetzt werden und dieser Verbund in Abhängigkeit von Dicke und Ausgangswerkstoffen mit elektromagnetischen Wellen im Lichtwellenbereich bestrahlt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Harze mit lichtempfindlichen Aktivatoren und bekannten Katalysatoren aufgebracht werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Harz beschichteten Fasern in einer oder mehreren Etappen in mechanische Schwingungen versetzt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbund in einer oder mehreren Etappen bestrahlt wird.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkungsmaterialien vorgespannt werden.

11.NOV.1982*046705