

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Oktober 2012 (04.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/130732 A1**

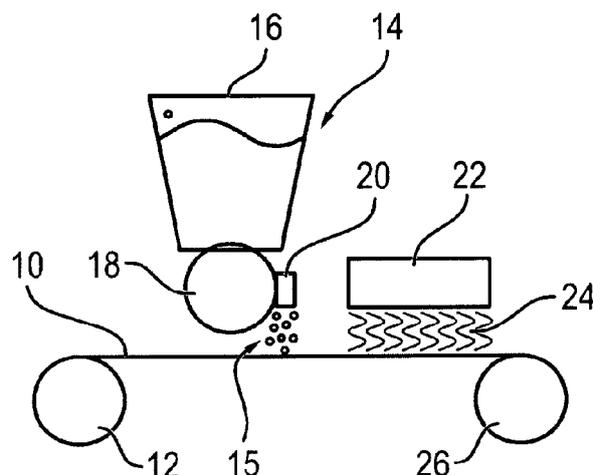
- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*B29C 70/50* (2006.01) *B29B 15/10* (2006.01)  
*C08J 5/24* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/055129
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
22. März 2012 (22.03.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2011 006 372.2 29. März 2011 (29.03.2011) DE  
10 2011 076 546.8 26. Mai 2011 (26.05.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** SGL CARBON SE [DE/DE]; Rheingaustrasse 182, 65203 Wiesbaden (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** WITZKE, Tim [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). BRUDZINSKI, Patrik-Vincent [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE). VON BISTRAM, Max [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Erklärungen gemäß Regel 4.17:**  
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A PREPREG AND AN ORGANIC SHEET THAT CAN BE OBTAINED THEREFROM

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PREPREGS UND EINES DARAUS ERHÄLTlichen ORGANOBLECHS

**FIG. 1**



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a prepreg, comprising the following steps: a) providing a textile material (10), b) applying at least one reactive thermoplastic precursor and/or at least one reactive thermoset precursor to the textile material (10), and c) impregnating the textile material (10) with the at least one reactive thermoplastic precursor and/or at least one reactive thermoset precursor by melting the at least one reactive thermoplastic precursor and/or at least one reactive thermoset precursor that has been applied to the textile material (10) in step b), wherein the melting is carried out by heating the at least one reactive thermoplastic precursor and/or at least one reactive thermoset precursor by means of a radiation field.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/130732 A1



---

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Ein Verfahren zur Herstellung eines Prepregs, welches die nachfolgenden Schritte umfasst: a) Bereitstellen eines textilen Materials (10), b) Aufbringen wenigstens eines reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder wenigstens eines reaktiven Duroplastvorläufers auf das textile Material (10) und c) Imprägnieren des textilen Materials (10) mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufer durch Schmelzen des in dem Schritt b) auf das textile Material (10) aufgebrachten wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufers, wobei das Schmelzen durch Erwärmen des wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufers mittels eines Strahlungsfelds erfolgt.

**Verfahren zur Herstellung eines Prepregs und eines daraus  
erhältlichen Organoblechs**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Prepregs, ein daraus erhältliches Organoblech, ein Verfahren zur Herstellung eines Organoblechs, ein Verfahren zur Herstellung eines Hybridbauteils und ein damit erhältliches Hybridbauteil.

Prepregs sind mit Polymer vorimprägnierte Faserstrukturen und mithin Halbzeuge aus einer in einer Polymermatrix eingebetteten Faserstruktur, wie Gewebe. Dabei werden plattenförmige konsolidierte einlagige thermoplastische Prepregs, beispielsweise solche auf Basis von Glas-oder Carbonfasergewebe, auch als Organobleche bezeichnet. Diese Halbzeuge dienen als Zwischenprodukte bei der Fertigung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen, wie carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK), welche aus einer Matrix aus Thermoplast, in welcher Carbonfasern oder Graphitfasern in einer oder mehreren Faserlagen eingebettet sind, zusammengesetzt sind, oder carbonfaserverstärkten Kohlenstoffen (CFC), welche aus einer Kohlenstoffmatrix, in welcher Carbonfasern oder Graphitfasern in einer oder mehreren Faserlagen eingebettet sind, zusammengesetzt sind. Derartige Carbonfasern enthaltende Verbundwerkstoffe weisen insbesondere in der Faserichtung eine hohe Festigkeit und Steifigkeit auf und zeichnen sich zudem im Vergleich zu anderen Materialien, wie beispielsweise Stahl, durch ein geringes Gewicht, durch eine niedrige Wärmeausdehnung und durch eine ausgezeichnete Temperaturwechselfestigkeit aus. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften werden solche Carbonfasern enthaltende Verbundwerkstoffe in vielen technischen Gebieten und insbesondere in zunehmendem Maße in der Automobilindustrie beispielsweise als Material für Strukturbauteile oder für Außenhautbauteile eines Kraftfahrzeuges eingesetzt.

Für die Qualität der Prepregs und Organobleche ist es dabei maßgeblich, dass diese keine oder möglichst wenige Hohlräume aufweisen. Mit anderen Worten ist es entscheidend, dass alle Hohlräume der Faserstruktur, beispielsweise Gewebe, mit Matrixmaterial imprägniert sind. Dabei kann die Herstellung von Organoblechen durch eine Vielzahl von Verfahren erfolgen, wie beispielsweise durch ein Prepreg-Verfahren und nachfolgendes Verpressen des Prepregs oder durch ein Film-Stacking-Verfahren.

Aus der DE 197 34 417 C1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Prepregs bekannt, bei dem ein thermoplastisches Matrixmaterial mittels eines Pulverstreuerverfahrens auf eine Faserstruktur bzw. ein textiles Material aufgebracht und anschließend in einem Infrarot-Strahlungsfeld aufgeschmolzen wird, damit die Schmelze in das textile Material eindringen kann. Auf diese Weise wird jedoch nur eine unzureichende Imprägnierung des textilen Materials erreicht, d.h. zwischen den einzelnen Fasern des textilen Materials verbleiben Zwischenräume, die nicht durch das Matrixmaterial ausgefüllt sind. Durch die unvollständige Imprägnierung entsteht die Gefahr, dass Fasern des textilen Materials aneinander reiben und geschädigt werden. Außerdem wird durch die unvollständige Imprägnierung ein inhomogenes Belastungs- und Verformungsverhalten des Prepregs bewirkt, was sich bei dem Einsatz derartiger Werkstoffe als nachteilig erweist.

In der DE 10 2007 012 608 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Preform offenbart, bei dem ein textiles Material mit einem aktivierbaren Bindematerial versehen und in Stücke geschnitten wird, bevor die Stücke mittels des Bindematerials zur Bildung der Preform aneinander fixiert werden. Das Aufbringen des Bindematerials auf das textile Material erfolgt dabei durch Aufstreuen als Pulver und durch Aufschmelzen des Bindematerials mittels eines Infrarot-Heizstrahlers, um die Partikel des Bindematerials an den Faseroberflächen anzubinden. Zum Fixieren der einzelnen mit Bindematerial versehenen Stücke aneinander wird das Bindematerial, z.B. thermisch, aktiviert. Allerdings wird das textile Material durch das Aufschmelzen und ggf. Aktivieren des Bindematerials nur unvollständig und ober-

flächlich mit dem Bindematerial benetzt, d.h. es erfolgt keine vollständige Imprägnierung des textilen Materials.

In der DE 10 2006 057 603 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Prepregs beschrieben, bei dem ein textiles Material mit Harz aufweisenden Partikeln beaufschlagt wird und die Partikel an einer Heizstation, beispielsweise einem Heizstrahler, ohne Aushärtung des Harzes aufgeschmolzen werden, so dass eine Beschichtung oder Tränkung des textilen Materials mit Harzmaterial erfolgt. Auch durch diese Art der Beschichtung bzw. Tränkung lässt sich nur eine unvollständige Imprägnierung des textilen Materials mit dem Harzmaterial erreichen. Um eine etwas vollständigere Harztränkung der Fasern zu erreichen, wird in DE 10 2006 057 603 A1 optional ein Verpressen der hergestellten Prepregs unter Wärmezuführung vorgeschlagen. Allerdings führt die damit einhergehende Druckbeaufschlagung des Prepregs zu einer unerwünschten Vergrößerung des Faservolumengehaltes und damit zu einer überproportionalen Verminderung der Permeabilität des textilen Materials. Außerdem ist für die Imprägnierung durch Verpressen ein relativ hoher Druck und eine relativ große Dauer der Druckbeaufschlagung notwendig, weswegen die Gefahr der Beschädigung der Fasern des textilen Materials bis hin zum Faserbruch sowie eines unerwünschten Ausfließens von Harzmaterial aus dem textilen Material besteht.

Aus der US 2009/0246468 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Prepregs bekannt, bei dem ein reaktiver Thermoplastvorläufer in Pulverform auf ein textiles Material aufgebracht und ein Teil der auf das textile Material aufgebrachten Partikel des reaktiven Thermoplastvorläufers in einem Konvektionsofen geschmolzen wird. Durch das Schmelzen der Partikel des reaktiven Thermoplastvorläufers verformen sich die Partikel zu Tröpfchen, die dadurch an das textile Material gebunden werden und teilweise in die Zwischenräume zwischen den Fasern des textilen Materials fließen. Das entstandene Prepreg weist eine zufällige Verteilung von zueinander beabstandeten Tröpfchen des reaktiven Thermoplastvorläufers auf, welche die Zwischenräume zwischen den Fasern des textilen Materials teil-

weise ausfüllen. Auf diese Weise entsteht ein drapierbares Prepreg, welches nicht vollständig, sondern nur punktuell imprägniert ist. Zudem wird es in der US 2009/0246468 A1 vorgeschlagen, ein Prepreg nach dem Schmelzen der Partikel des reaktiven Thermoplastvorläufers mit einer Kombination aus Wärme und Druck zu beaufschlagen, um eine durchgehende Schicht des Thermoplastmaterials zu erhalten. Dabei wird der reaktive Thermoplastvorläufer polymerisiert. Die Druckbeaufschlagung des Prepregs führt jedoch zu einer unerwünschten Vergrößerung des Faservolumengehaltes und damit zu einer überproportionalen Verminderung der Permeabilität des textilen Materials. Ferner besteht aufgrund der Druckbeaufschlagung des textilen Materials die Gefahr einer Beschädigung der Fasern des textilen Materials und eines unerwünschten Ausfließens von Imprägniermaterial aus der textilen Faserstruktur. Weiterhin weisen die mit diesem Verfahren hergestellten Prepregs zusätzliche Schichten von Thermoplastmaterial oberhalb und unterhalb der textilen Faserstruktur auf, welche die Drapierbarkeit des Prepregs herabsetzen. Ein ähnliches Verfahren ist aus der WO 2005/084925 A1 bekannt, bei dem eine Presseinrichtung eingesetzt wird, um ein mit einem reaktiven Ausgangsmaterial imprägniertes Fasergebilde oder mehrere Lagen hiervon zu einem Fasergebilde zu verpressen, wobei das reaktive Ausgangsmaterial zu einer Kunststoffmatrix polymerisiert wird.

Alle bekannten Verfahren zur Prepreg-Herstellung sind mithin nachteilhaft, weil diese entweder eine Vielzahl von Prozessschritten umfassen und daher sehr aufwendig und teuer sind, weil diese nicht zu einer ausreichend vollständigen und gleichmäßigen Imprägnierung der Faserstruktur führen, so dass in dem Prepreg bzw. Organoblech eine Vielzahl von Hohlräumen verbleibt, oder, weil bei diesen Druck angewendet werden muss, welcher zu einer Vergrößerung des Faservolumengehaltes führt und damit zu einer überproportionalen Verminderung der Permeabilität der Faserstruktur führt. Abgesehen davon eignen sich die mit den bekannten Verfahren hergestellten Prepregs nur bedingt zur Herstellung von mehrlagigen Hybridbauteilen, welche neben einem Organoblech ein damit verbundenes anderes Material, wie z.B. eine Metallschicht, aufweisen. Herkömm-

licherweise wird zur Herstellung eines solchen Hybridbauteils ein der Form des Metallteils entsprechendes Bauteil aus einem faserverstärkten Verbundwerkstoff hergestellt, das mit dem Metallteil zusammengefügt und mit diesem mittels eines Klebstoffs, der auf eines oder beide zu verklebenden Teile aufgebracht wird, unter Druck und ggf. Wärmezufuhr verklebt wird. Die so hergestellte Klebeverbindung zwischen dem faserverstärkten Bauteil und dem Metallteil weist jedoch eine relativ geringe Belastbarkeit und Beständigkeit auf und wird daher vielfach als unbefriedigend empfunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von vollständig und gleichmäßig imprägnierten Prepregs anzugeben, welches faserschonend und insbesondere ohne Druckbeaufschlagung des textilen Materials durchgeführt werden kann und welches zu Prepregs führt, die sich gut zu insbesondere mehrlagigen Organoblechen und Hybridbauteilen weiter verarbeiten lassen. Das Verfahren soll ferner mit geringem Zeit- und Kostenaufwand und insbesondere in kontinuierlicher Weise durchführbar sein und zu drapierbaren Prepregs führen, die insbesondere keine unerwünschten Schichten von Imprägniermaterial außerhalb der textilen Faserstruktur aufweisen, welche die Drapierbarkeit herabsetzen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Prepregs, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines textilen Materials,
- b) Aufbringen wenigstens eines wenigstens ein Monomer und/oder Oligomer enthaltenden reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder reaktiven Duroplastvorläufers auf das textile Material,
- c) Imprägnieren des textilen Materials mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder Duroplastvorläufer, in dem der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer und/oder Duroplastvorläufer mittels Wärmebehandlung in einen schmelzflüssigen

Zustand gebracht wird, wobei die Aufheizrate bei der Wärmebehandlung so eingestellt ist, dass die Viskosität im schmelzflüssigen Zustand zumindest zeitweise im wesentlichen durch die Viskosität des nicht polymerisierten und/oder nicht vernetzten Anteils des wenigstens einen Monomers und/oder Oligomers im reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder Duroplastvorläufer bestimmt wird und wobei das Imprägnieren des textilen Materials mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer ohne äußere Druckbeaufschlagung erfolgt.

Im Rahmen der Erfindung wurde erkannt, dass durch schnelles Aufheizen des reaktiven Thermoplastvorläufers bzw. reaktiven Duroplastvorläufers dieser in einen schmelzflüssigen Zustand gebracht werden kann, bei welchem zumindest unmittelbar nach Erreichen des schmelzflüssigen Zustands keine oder nur wenig Oligomere und/oder Monomere polymerisiert (im Falle des reaktiven Thermoplastvorläufers) bzw. polymerisiert und/oder vernetzt sind (im Falle des reaktiven Duroplastvorläufers) und somit die Viskosität des reaktiven Thermoplastvorläufers bzw. reaktiven Duroplastvorläufers im wesentlichen durch die Viskosität des nicht polymerisierten und/oder nicht vernetzten Anteils des wenigstens einen Monomers und/oder Oligomers im reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder Duroplastvorläufer bestimmt wird. Da die Viskosität des nicht polymerisierten und/oder nicht vernetzten Anteils eines Monomers und/oder Oligomers deutlich geringer ist als dessen Viskosität im vernetzten und/oder polymerisierten Zustand ist es ferner möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zum Imprägnieren des textilen Materials mit dem reaktiven Thermoplastvorläufer bzw. reaktiven Duroplastvorläufer ohne eine äußere Druckbeaufschlagung durchzuführen, d.h. erfindungsgemäß findet die Imprägnierung des textilen Materials mit dem reaktiven Thermoplastvorläufer bzw. reaktiven Duroplastvorläufer bei Atmosphärendruck statt.

Aufgrund der niedrigen Viskosität dringt die Schmelze des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers bei dem erfindungsgemäßen Verfahren tief in das textile Material ein und benetzt die Oberflächen der einzelnen Fasern überall gleichmä-

ßig, wobei selbst kleine Zwischen- bzw. Hohlräume zwischen den einzelnen Fasern gleichmäßig ausgefüllt werden. Auf diese Weise wird eine durchgehende und gleichmäßige Imprägnierung des textilen Materials mit dem reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer erreicht.

Dadurch, dass keine äußere Druckbeaufschlagung zur Imprägnierung angewendet wird, bleiben selbst kleine Zwischen- bzw. Hohlräume im textilen Material erhalten –was bei äußerer Druckbeaufschlagung nicht der Fall ist, da diese aufgrund der Druckbeaufschlagung verschlossen werden- und können mit der niederviskosen, d.h. dünnflüssigen Schmelze des reaktiven Thermoplastvorläufers bzw. Duroplastvorläufers gefüllt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist darüber hinaus faserschonend, und zwar insbesondere da die Erwärmung des auf das textile Material aufgetragenen reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers unter Atmosphärendruck ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung des textilen Materials erfolgt. Der geschmolzene wenigstens eine reaktive Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer dringt dabei aufgrund der auf das Material einwirkenden gravitativen und kapillaren Kräfte in das textile Material ein und benetzt dessen Fasern so, dass eine vollständige und gleichmäßige Imprägnierung erreicht werden kann.

Vorzugsweise wird das Schmelzen in dem Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Erwärmen des wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufers mittels eines Strahlungsfelds erreicht. Dadurch wird eine besonders schnelle Übertragung von Wärme auf den reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer und infolge dessen ein gleichmäßiges und vollständiges Schmelzen des beispielsweise partikelförmigen reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers erreicht, so dass eine Schmelze mit einer über deren Volumen einheitlichen Viskosität erhalten wird, was für eine gleichmäßige und vor allem vollständige Imprägnierung des textilen Materials wesentlich ist. Als Strahlungsfeld wird in diesem Zusammenhang die Ge-

samtheit der elektromagnetischen Strahlung bezeichnet, die in dem Strahlungsfeld enthalten ist. Alternativ dazu kann die Wärmebehandlung auch durch Beaufschlagung des reaktiven Thermoplastvorläufers bzw. Duroplastvorläufers mittels eines heißen Gases durchgeführt werden, wobei bspw. bei einem partikelförmigen reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer die Wärmebehandlung mittels eines Strahlungsfelds bevorzugt ist, da bei der Beaufschlagung mit einem heißen Gas abhängig vom Gasdruck die Partikel verblasen oder davon geblasen werden können.

Nach einem weiteren Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Prepregs vorgesehen, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines textilen Materials,
- b) Aufbringen wenigstens eines reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder wenigstens eines reaktiven Duroplastvorläufers auf das textile Material und
- c) Imprägnieren des textilen Materials mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufer durch Schmelzen des in dem Schritt b) auf das textile Material aufgebrauchten wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufers,

wobei das Schmelzen durch Erwärmen des wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufers mittels eines Strahlungsfeldes erfolgt.

Im Rahmen der Erfindung wurde demgemäß ferner erkannt, dass durch das Erwärmen und das Schmelzen des auf das textile Material aufgebrauchten reaktiven Thermoplastvorläufers bzw. reaktiven Duroplastvorläufers in einem Strahlungsfeld eine gleichmäßige und insbesondere auch vollständige Imprägnierung des textilen Materials mit dem reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer erreicht werden kann, und zwar deshalb, weil ein reaktiver Thermoplastvorläufer aufgrund dessen beträchtlich niedrigeren Molekulargewichts als dem eines Thermoplasts bzw. Du-

roplasts und im Falle eines reaktiven Duroplastvorläufers aufgrund seiner fehlenden Vernetzung eine viel niedrigere Schmelzviskosität als ein Thermoplast bzw. Duroplast aufweist. Insbesondere weist ein reaktiver Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer unmittelbar nach dem Erreichen seiner Schmelztemperatur eine extrem niedrige Viskosität von beispielsweise etwa 20 mPa·s auf, welche erst bei länger andauernder Wärmebehandlung des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers aufgrund der dann einsetzenden Polymerisation des Thermoplastvorläufers bzw. der Polymerisation und Vernetzung des Duroplastvorläufers ansteigt. Zudem basiert die vorliegende Erfindung darauf, dass der auf das textile Material aufgetragene reaktive Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer durch Erwärmen mittels eines Strahlungsfelds in kürzester Zeit auf seine Schmelztemperatur gebracht wird. Dabei erfolgt eine homogene Erwärmung des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers, die dazu führt, dass das bestrahlte reaktive Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufermaterial praktisch überall gleichzeitig seine Schmelztemperatur erreicht, so dass eine über den betrachteten Bereich im Wesentlichen homogene Schmelze des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers mit einer gleichmäßigen, überall sehr niedrigen Viskosität hergestellt wird. Aufgrund ihrer gleichmäßig niedrigen Viskosität dringt die Schmelze des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers bei dem erfindungsgemäßen Verfahren tief in das textile Material ein und benetzt die Oberflächen der einzelnen Fasern überall gleichmäßig, wobei selbst kleine Zwischen- bzw. Hohlräume zwischen den einzelnen Fasern gleichmäßig ausgefüllt werden. Auf diese Weise wird eine durchgehende und gleichmäßige Imprägnierung des textilen Materials mit dem reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer erreicht.

Unter einem reaktiven Thermoplastvorläufer wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung verstanden, die wenigstens ein Monomer und/oder wenigstens ein Oligomer sowie wenigstens einen Katalysator umfasst und aus welcher durch Aushärten ein Thermoplast hergestellt werden kann, und zwar durch Polymerisation des reaktiven Thermoplastvorläufers. Der reaktive Thermoplastvorläufer kann somit eine Mischung enthalten, die

- i) wenigstens ein Monomer und wenigstens einen Katalysator umfasst oder
- ii) wenigstens ein Oligomer und wenigstens einen Katalysator umfasst oder
- iii) wenigstens ein Monomer, wenigstens ein Oligomer und wenigstens einen Katalysator umfasst.

Analog dazu bezeichnet reaktiver Duroplastvorläufer eine Zusammensetzung, die wenigstens ein Monomer und/oder wenigstens ein Oligomer sowie wenigstens einen Katalysator umfasst und welche durch Polymerisation und/oder Vernetzung zu einem Duroplast ausgehärtet werden kann. Der reaktive Duroplastvorläufer kann somit eine Mischung enthalten, die

- i) wenigstens ein Monomer und wenigstens einen Katalysator umfasst oder
- ii) wenigstens ein Oligomer und wenigstens einen Katalysator umfasst oder
- iii) wenigstens ein Monomer, wenigstens ein Oligomer und wenigstens einen Katalysator umfasst.

Als Oligomer wird dabei ein Molekül bezeichnet, das zwischen 2 und weniger als 100 strukturell gleiche Wiederholungseinheiten enthält. Hingegen wird als Polymer ein Molekül bezeichnet, welches wenigstens 100 strukturell gleiche Wiederholungseinheiten enthält.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben und beziehen sich auf beide erfindungsgemäßen Verfahrensaspekte.

Gute Ergebnisse werden insbesondere erhalten, wenn das Strahlungsfeld ein Infrarotstrahlungsfeld, ein Ultraviolettstrahlungsfeld, ein Strahlungsfeld aus sichtbaren Lichtstrahlen oder ein Strahlungsfeld aus zwei oder mehr der vorgenannten Strahlungen ist. Dabei ist die Verwendung eines Infrarot-Strahlungsfelds, das von einem Infrarot-Heizstrahler erzeugt wird, besonders bevorzugt, da auf diese Weise eine besonders schnelle und energieeffiziente Erwärmung des Vorläufers erreicht wird.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass vor Beginn der Wärmebehandlung in Schritts c) das wenigstens eine Monomer und/oder das wenigstens eine Oligomer des reaktiven Thermoplastvorläufers nicht polymerisiert vorliegt oder nur ein geringer Teil des wenigstens eine Monomers und/oder das wenigstens eine Oligomers des reaktiven Thermoplastvorläufers polymerisiert vorliegt.

Im Fall des reaktiven Duroplastvorläufers ist gemäß dieser vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, dass vor Beginn der Wärmebehandlung in Schritts c) das wenigstens eine Monomer und/oder das wenigstens eine Oligomer des reaktiven reaktiven Duroplastvorläufers nicht polymerisiert und/oder vernetzt vorliegt oder nur ein geringer Teil des wenigstens eine Monomers und/oder das wenigstens eine Oligomers des reaktiven Duroplastvorläufers polymerisiert und/oder vernetzt vorliegt.

In diesem Fall wird sichergestellt, dass bei Erreichen der Schmelztemperatur des reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder reaktiven Duroplastvorläufers gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren, die Viskosität der Schmelze vollständig oder nahezu vollständig durch die Viskosität der Monomere und/oder Oligomere im reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder reaktiven Duroplastvorläufer bestimmt wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer unmittelbar bei dem Schmelzen und während des Schritts c) nicht oder allenfalls unvollständig polymerisiert und/oder wird der wenigstens eine reaktive Duroplastvorläufer unmittelbar bei dem Schmelzen und während des Schritts c) nicht oder allenfalls unvollständig polymerisiert und/oder vernetzt. Dadurch wird es verhindert, dass die Viskosität der Schmelze infolge der Polymerisation auf einen zu hohen Wert ansteigt, bevor eine gleichmäßige und vollständige Imprägnierung des textilen Materials erfolgt

ist. Bevorzugt wird durch die Prozessführung sichergestellt, dass die Viskosität des geschmolzenen reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder reaktiven Duroplastvorläufers während des Imprägniervorgangs einen Wert von maximal 1.000 mPa's, bevorzugt maximal 500 mPa's, besonders bevorzugt maximal 100 mPa's und ganz besonders bevorzugt 50mPA's hat.

Um eine besonders schnelle Erwärmung des reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder des wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufers zu erreichen, wird gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Aufheizrate bei der Wärmebehandlung bevorzugt so eingestellt, dass der auf das textile Material aufgebrachte -und bspw. in das Strahlungsfeld eingebrachte- reaktive Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer binnen höchstens 100 Sekunden, bevorzugt binnen höchstens 60 Sekunden, besonders bevorzugt binnen höchstens 30 Sekunden und höchst bevorzugt binnen höchstens 20 Sekunden in den schmelzflüssigen Zustand gebracht wird.

In einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer während des Schritts c) auf eine Temperatur erwärmt wird, die zwischen 0 °C und 250 °C, bevorzugt zwischen 10 °C und 100 °C und besonders bevorzugt zwischen 20 °C und 50°C oberhalb seiner Schmelztemperatur liegt.

Insgesamt kann der reaktive Thermoplastvorläufer und/oder wenigstens eine reaktive Duroplastvorläufer in dem Strahlungsfeld für eine Zeitdauer zwischen 1 und 200 Sekunden, bevorzugt zwischen 5 und 60 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 15 und 45 Sekunden auf oder über seine Schmelztemperatur erwärmt werden. Nach der Erwärmung kann der wenigstens eine reaktive Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer auf eine Temperatur unterhalb seiner Schmelztemperatur abgekühlt werden. Prinzipiell kann aber auch gleich im Anschluss an die Imprägnierung eine Polymerisation des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers mittels einer weiteren Wärmebehandlung desselben durchgeführt werden.

Wie dargelegt wird mit den erfindungsgemäßen Verfahren eine gleichmäßige und zugleich vollständige Imprägnierung des textilen Materials mit dem reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer erreicht. Darunter wird gemäß der vorliegenden Erfindung insbesondere verstanden, dass bei dem Imprägnieren wenigstens 60 %, bevorzugt wenigstens 80 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 %, insbesondere bevorzugt wenigstens 95 %, ganz besonders bevorzugt wenigstens 98 % und höchst bevorzugt alle der zwischen den Fasern innerhalb der Bündel des textilen Materials vorliegenden Zwischenräume bzw. Hohlräume mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufer ausgefüllt werden. Die zwischen den Faserbündeln vorliegenden Hohlräume sind abhängig von der Auftragsmenge des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers gefüllt, teilweise gefüllt bzw. komplett ungefüllt. Eine derart vollständige Imprägnierung führt zu vorteilhaften mechanischen Eigenschaften des resultierenden Prepregs mit einer hervorragenden Belastbarkeit, Flexibilität und Drapierbarkeit.

Als Zwischen- bzw. Hohlräume des textilen Materials soll hier die Summe aller Volumina innerhalb der Faserbündel bezeichnet werden, die zwischen den das textile Material ausbildenden Fasern vorliegen, also die Hohlräume ausgenommen etwaiger in den Fasern selbst vorliegender Hohlräume. Weiter können die Zwischen- bzw. Hohlräume auch Bereiche betreffen, die außerhalb der Faserbündel jedoch zwischen benachbarten Faserbündeln ausgebildet sind.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer zusätzlich zu dem Katalysator und dem wenigstens einen Monomer und/oder Oligomer wenigstens einen Aktivator.

Konkrete Beispiele für geeignete reaktive Thermoplastvorläufer schließen Vorläufer für einen Thermoplasten ein, welcher aus der Gruppe ausgewählt wird, welche

aus Polyestern, Polyolefinen, Polyamiden, Polystyrolen, Polyvinylchloriden, Polyacrylnitrilen, Polyacrylaten, Polycarbonaten, Polyetherketonen, Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyimiden, Polyvinylacetalen, Acrylnitril-Butadien-Styrolen und beliebigen Mischungen aus zwei oder mehr der vorgenannten Thermoplasten besteht. Diese Vorläufer können so ausgewählt werden, dass diese durch eine anionische Polymerisation, durch eine kationische Polymerisation, durch eine radikalische Polymerisation, durch eine Polykondensation, durch eine Polyaddition oder durch eine beliebige andere Polymerisationsart zu dem Thermoplasten aushärten.

Besonders gute Ergebnisse werden beispielsweise erzielt, wenn der Thermoplastvorläufer  $\epsilon$ -Caprolactam, also einen Polyamidvorläufer, und/oder zyklisches Butylenterephthalat (CBT), also einen Vorläufer für Polybutylenterephthalat (PBT), enthält. Als Katalysator kann in dem letztgenannten Fall beispielsweise Butylchlorzinnndihydroxid eingesetzt werden. Für  $\epsilon$ -Caprolactam kann als Aktivator blockiertes Diisocyanat in Caprolactam eingesetzt werden. In letztgenanntem System kann Natrium-Caprolactam in Caprolactam als Katalysator dienen.

Sofern in dem Schritt c) wenigstens ein reaktiver Duroplastvorläufer eingesetzt wird, enthält dieser zusätzlich zu dem Katalysator und dem wenigstens einen Monomer und/oder Oligomer bevorzugt wenigstens einen Vernetzer.

Konkrete Beispiele für geeignete reaktive Duroplastvorläufer schließen Vorläufer für einen Duroplasten ein, welcher aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus Phenoplasten, duroplastischen Polyurethanen, Epoxiden, duroplastischen Polyestern, Vinylestern und beliebigen Mischungen aus zwei oder mehr der vorgenannten Duroplasten besteht.

Phenoplaste sind duroplastische Kunststoffe auf der Basis von durch Polykondensation hergestelltem Phenolharz, weswegen sich als Phenoplastvorläufer beispielsweise Mischungen aus einem Phenol, einem Aldehyd und einer Säure oder

Base als Katalysator eignen. Hingegen handelt es sich bei duroplastischen Polyurethanen um vernetzte, Urethangruppen enthaltende Polymere, welche in vorteilhafter Weise durch eine Polyadditionsreaktion aus Polyolen und Polyisocyanaten synthetisiert werden können, wobei das Polyol und/oder das Polyisocyanat trifunktionell oder höherfunktionell ist. Ein entsprechender Duroplastvorläufer enthält somit beispielsweise ein Polyol, ein trifunktionelles Polyisocyanat und einen Katalysator, wie beispielsweise ein Amin oder eine metallorganische Verbindung. Epoxidharze können beispielsweise durch katalytische Polymerisation von Epoxiden oder durch Umsetzung von Epoxiden mit Diolen hergestellt werden, so dass ein entsprechender Epoxidharzvorläufer beispielsweise ein Epoxid, wie Epichlorhydrin, ein Diol, wie Bisphenol A, und einen Katalysator enthält. Hingegen handelt es sich bei duroplastischen Polyestern um vernetzte, Estergruppen enthaltende Polymere, so dass als Vorläufer für duroplastische Polyester beispielsweise eine Mischung aus einem Alkohol, einer Carbonsäure und einem Katalysator eingesetzt wird, wobei der Alkohol und/oder die Carbonsäure trifunktionell oder höherfunktionell ist. Vinylester schließlich werden beispielsweise durch die Veresterung von Epoxidharzen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure hergestellt.

Grundsätzlich kann der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer und/oder wenigstens eine reaktive Duroplastvorläufer in jeder beliebigen Form auf das textile Material aufgebracht werden, wie beispielsweise in der Form eines Pulvers, eines Granulats oder einer Folie.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt als kontinuierliche Verfahren durchgeführt. Vorzugsweise wird das textile Material als Endlosmaterial bereitgestellt. Beispielsweise wird das textile Material in der Form einer zweidimensionalen Bahn oder eines zweidimensionalen Bandes bereitgestellt. Die Bereitstellung des textilen Materials kann durch Abwickeln des textilen Materials von einer Rolle erfolgen. Bei Verwendung eines bahn- oder bandförmigen textilen Materials wird bspw. das Strahlungsfeld bzw. das heiße Gas zweckmäßiger Weise auf eine Flachseite oder beide Flachseiten des textilen Materials gerichtet.

Beispielsweise kann die Fördergeschwindigkeit des textilen Materials während des Verfahrens zwischen 0,5 m/Min. und 100 m/Min., bevorzugt zwischen 1 m/Min. und 6 m/Min. betragen.

Vorzugsweise umfasst das textile Material zumindest eines, welches aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus Rovings, unidirektionalen (UD) Schichten, Geweben, Gewirken, Gestricken, Geflechten, Gelegen, Vliesen, Filzen und beliebigen Kombinationen von zwei oder mehr der vorgenannten Materialien besteht.

Bevorzugt umfasst das textile Material ein Gewebe, welches besonders bevorzugt durch Rovings ausgebildet ist. Bei dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass jeder Roving zwischen 100 und 50.000, bevorzugt zwischen 1.000 und 24.000, besonders bevorzugt zwischen 3.000 und 12.000 Fasern und ganz besonders bevorzugt etwa 6.000 Fasern aufweist.

Insbesondere bei dieser Ausführungsform weist das textile Material bevorzugt ein Faserflächengewicht zwischen 200 und 600 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt zwischen 300 und 500 g/m<sup>2</sup> und ganz besonders bevorzugt zwischen 350 und 450 g/m<sup>2</sup> auf.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das textile Material ein Gelege, welches zwischen 1.000 und 1.000.000, bevorzugt zwischen 10.000 und 100.000, besonders bevorzugt zwischen 20.000 und 80.000 und höchst bevorzugt etwa 50.000 Fasern aufweist.

Insbesondere bei dieser Ausführungsform weist das textile Material bevorzugt ein Faserflächengewicht zwischen 10 und 2000 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt zwischen 50 und 1500 g/m<sup>2</sup> und ganz besonders bevorzugt zwischen 200 und 800 g/m<sup>2</sup> und höchst bevorzugt etwa 600 g/m<sup>2</sup> auf.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass das textile Material Carbonfasern aufweist, wobei es bevorzugt ist, dass das textile Material wenigstens zu 50 %, bevorzugt wenigstens zu 80 %, besonders bevorzugt wenigstens zu 90 % und höchst bevorzugt vollständig aus Carbonfasern besteht.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das in dem Verfahrensschritt a) bereitgestellte textile Material vor dem Aufbringen des wenigstens einen reaktiven Thermoplast- oder Duroplastvorläufers gemäß dem Verfahrensschritt b) einem Trocknungsschritt unterzogen. Ein solcher Trocknungsschritt kann zum Beispiel eine Wärmebehandlung des textilen Materials umfassen, welche beispielsweise in einem Strahlungsfeld, insbesondere in einem IR-Strahlungsfeld, durchgeführt wird. Durch eine solche (Vor)trocknung des textilen Materials wird es verhindert, dass etwaige in dem textilen Material enthaltene Feuchtigkeit den Katalysator des wenigstens einen reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers blockiert und somit zu einer vollständigen Polymerisation des Vorläufers führt.

Zu demselben Zweck wird es in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, vor der Durchführung des Verfahrensschritts b) den reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer vorzutrocknen, bevor dieser auf das textile Material aufgebracht wird. Der reaktive Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer kann dazu beispielsweise außerhalb der Anlage vorgetrocknet werden und dann in dem vorgetrocknetem Zustand aus einer luftdicht verschlossenen Verpackung, insbesondere aus einem luftdicht verschlossenen Gebinde, entnommen werden, bevor er auf das textile Material aufgebracht wird.

Alternativ oder zusätzlich ist es zu diesem Zweck auch möglich, eine zum Aufbringen des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers vorgesehene Einrichtung, beispielsweise einen Streugutbehälter, wie einen Pulverstreuer, zu inertisieren, beispielsweise durch Überlagerung desselben mit einem Edelgas wie zum Beispiel Argon.

Die auf das textile Material aufzubringende Menge des wenigstens einen reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers wird bevorzugt so angepasst, dass eine vollständige Imprägnierung des textilen Materials erreicht wird, ohne dass sich auf dem textilen Material Schichten des Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers ausbilden. Grundsätzlich kann auch bei dieser bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine größere Menge an reaktivem Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufermaterial auf das textile Material aufgebracht werden, als dies zur vollständigen Imprägnierung des textilen Materials mindestens notwendig ist. Aufgrund der niedrigen Viskosität der Schmelze des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers fließt das überschüssige Material des reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers in dem Schritt c) aufgrund der Gravitationskraft durch das textile Material hindurch und tropft auf der Unterseite des textilen Materials von selbst ab, so dass eine vollständige Imprägnierung erreicht wird, ohne dass sich an der Oberseite und/oder der Unterseite des textilen Materials eine unerwünschte Schicht des wenigstens einen reaktiven Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufers ausbildet.

Die mit einem der erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung eines reaktiven Thermoplastvorläufers hergestellte Prepregs eignen sich hervorragend für die Weiterverarbeitung zu Organoblechen, mehrlagigen Organoblechen oder Hybridbauteilen. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Verfahren so durchgeführt werden und werden die erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt so durchgeführt, dass bei der Imprägnierung gar keine oder zumindest nur eine geringfügige Polymerisation des reaktiven Thermoplastvorläufers erfolgt und der reaktive Thermoplastvorläufer somit in einem späteren, nach dem Imprägnieren durchgeführten Wärmebehandlungsschritt polymerisiert werden kann. Dadurch wird praktisch ein selbstklebendes Prepreg geschaffen, welches mit einem weiteren Bauteil eine besonders feste Verbindung eingehen kann, wenn der imprägnierte Polymervorläufer des Prepreg polymerisiert wird. Zum Beispiel können mehrere gemäß der Erfindung hergestellte Prepregs miteinander verbunden werden, indem die

Prepregs zusammengefügt und durch Wärmebehandlung zumindest teilweise polymerisiert werden. Da dabei auch Moleküle verschiedener Prepregs miteinander polymerisiert werden, wird eine besonders feste stoffschlüssige Verbindung zwischen den Prepregs erreicht, die insbesondere eine besonders hohe Scherfestigkeit aufweist. Gleichmaßen kann ein erfindungsgemäß hergestelltes Prepreg mit einem weiteren Bauteil aus einem anderen Material, beispielsweise einem Metallbauteil, zu einem Hybridbauteil zusammengefügt werden, indem das Prepreg und das Bauteil in Kontakt miteinander gebracht werden und das Prepreg einer Wärmebehandlung unterzogen wird. Auch hier kann durch eine in dem Grenzbereich zwischen dem Prepreg und dem weiteren Bauteil stattfindende Polymerisation des reaktiven Thermoplastvorläufers eine besonders feste Verbindung gewährleistet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Prepreg, das nach dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Die hier in Bezug auf die Verfahren beschriebenen vorteilhaften Ausführungsformen und Vorteile gelten entsprechend für das erfindungsgemäße Prepreg. Das erfindungsgemäße Prepreg ist besonders gleichmäßig und vollständig mit dem Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer imprägniert und weist hervorragende mechanische Eigenschaften auf. Ferner zeichnet sich das Prepreg durch eine besonders gute Verarbeitbarkeit zu Organoblechen und Hybridbauteilen aus. Insbesondere stellt die Imprägnierung des Prepregs eine selbstklebende Funktionalität des Prepregs bereit, indem die Imprägnierung durch Erwärmung polymerisiert und dabei mit anderen Materialien besonders wirksam verklebt werden kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in dem Prepreg wenigstens 60 %, bevorzugt wenigstens 80 %, insbesondere bevorzugt wenigstens 90 %, besonders bevorzugt wenigstens 95 %, ganz besonders bevorzugt wenigstens 98 % und höchst bevorzugt alle der zwischen den Fasern des textilen Materials vorliegenden Zwischenräume mit dem wenigstens einen

reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder wenigstens einen reaktiven Duroplastvorläufer ausgefüllt.

Das erfindungsgemäße Prepreg eignet sich insbesondere zur Herstellung eines Organoblechs oder eines Hybridbauteils.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Organoblechs, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:

- Herstellen eines Prepregs durch eines der erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem wenigstens ein reaktiver Thermoplastvorläufer eingesetzt wird, und
- Polymerisieren des in dem in dem vorherigen Schritt hergestellten Prepreg enthaltenen Thermoplastvorläufers zu dem entsprechenden Thermoplast.

Durch das Aushärten bzw. Polymerisieren des reaktiven Thermoplastvorläufers wird ein Organoblech mit einer thermoplastischen Matrix geschaffen, welche die Fasern des textilen Materials umgibt und dabei die zwischen den Fasern vorliegenden Zwischenräume besonders gleichmäßig und vollständig ausfüllt. Somit wird ein Organoblech mit hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften geschaffen. Zur Herstellung eines Organoblechs auf diese Weise sind alle diejenigen nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Prepregs geeignet, bei deren Herstellung ein reaktiver Thermoplastvorläufer verwendet wird.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Polymerisation, dass das hergestellte Prepreg einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

Vor und/oder während der Polymerisation kann das bereitgestellte Prepreg mit einem weiteren Prepreg, welches insbesondere auch nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sein kann, in Kontakt gebracht werden und beide Prepregs können miteinander verbunden werden. Durch die in dem Berührungs-

bereich stattfindende Polymerisation wird eine besonders feste stoffschlüssige Verbindung zwischen den Prepregs hergestellt, wodurch ein mechanisch besonders belastbares mehrlagiges Organoblech hergestellt werden kann. Die beiden Prepregs können während der Polymerisation aufeinander gepresst werden.

Prinzipiell können auch mehrere bereits vorab polymerisierte Organobleche nachträglich durch Verkleben und/oder Verpressen miteinander verbunden werden, um ein mehrlagiges Organoblech herzustellen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird das Verfahren zur Herstellung eines Organoblechs als kontinuierliches Verfahren durchgeführt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein mit dem zuvor beschriebenen Verfahren erhältliches Organoblech.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Hybridbauteils, das einen faserverstärkten Werkstoff und ein weiteres Bauteil umfasst, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:

- Bereitstellen eines Bauteils,
- Bereitstellen eines insbesondere durch eines der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer umfassenden Prepregs,
- Kontaktieren des Bauteils und des Prepregs und
- Polymerisieren des in dem in dem vorherigen Schritt hergestellten Prepreg enthaltenen Thermoplastvorläufers zu dem entsprechenden Thermoplast.

Während der Polymerisation können das Prepreg und das Bauteil gegeneinander gepresst werden. Das Prepreg und/oder das Bauteil können während der Polymerisation erwärmt werden. Das Bauteil kann in diesem Zusammenhang bei-

spielsweise einen metallischen Werkstoff umfassen oder aus einem metallischen Werkstoff sein.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein mit dem zuvor beschriebenen Verfahren erhaltliches Hybridbauteil.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung rein beispielhaft anhand von vorteilhaften Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Prepregs gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,

Fig. 2 eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Prepregs gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung,

Fig. 3 eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Organoblechs gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und

Fig. 4 eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Organoblechs gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Die Fig. 1 zeigt eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Prepregs gemäß einer Ausführungsform der Erfindung. Als textiles Material 10 wird ein Köper 2/2 Carbonfasergewebe verwendet, welches aus in Kette und Schuss miteinander verwebten Rovings mit jeweils etwa 6.000 Einzelfilamenten besteht. Das textile Material 10 mit einem Faserflächengewicht von 400 g/m<sup>2</sup> wird

von einem Abwickler 12 abgerollt, wobei auf das textile Material 10 mittels eines Pulverstreuers 14 ein reaktiver Thermoplastvorläufer aufgebracht wird. Als reaktiver Thermoplastvorläufer wird CBT 160<sup>®</sup> in Form eines Pulvers 15 verwendet, das von der Firma Cyclics Europe GmbH, Schwarzheide, Deutschland kommerziell vertrieben wird. Der reaktive Thermoplastvorläufer wird in einer Menge von 284 g/m<sup>2</sup> auf das textile Material 10 aufgebracht.

Der Pulverstreuer 14 umfasst einen trichterförmigen Behälter 16, in dem das Pulver des reaktiven Thermoplasten enthalten ist, sowie eine rotierende Fördereinheit 18 und eine Streueinheit 20.

Nach dem Pulverstreuer 14 wird das textile Material 10 unter einem Infrarot-Heizstrahler 22 durchgeführt, der ein Strahlungsfeld 24 aus mittelwelligen Infrarotstrahlen erzeugt, mit denen das textile Material 10 und das aufgebrachte reaktive Thermoplastvorläuferpulver 15 bestrahlt werden. Durch die Bestrahlung wird der reaktive Thermoplastvorläufer innerhalb von 30 Sekunden auf eine Temperatur von 260 °C gebracht, wodurch der reaktive Thermoplastvorläufer schmilzt und seine Viskosität auf etwa 20 mPa·s absinkt. Die durch das Strahlungsfeld 24 zugeführte Energie dringt dabei tief in den reaktiven Thermoplastvorläufer ein und bewirkt in kurzer Zeit eine homogene Aufschmelzung des reaktiven Thermoplastvorläufers. Die niedrig-viskose reaktive Thermoplastvorläuferschmelze dringt aufgrund der auf den reaktiven Thermoplastvorläufer einwirkenden gravitativen und kapillaren Kräfte tief in das textile Material 10 ein und imprägniert das textile Material 10 gleichmäßig und vor allem vollständig. Dabei wird der reaktive Thermoplastvorläufer gar nicht oder nur teilweise polymerisiert.

Das so entstandene Prepreg wird anschließend auf einen Aufwickler 26 mit einem Innendurchmesser von etwa 15 cm aufgewickelt. Das in der Fig. 1 veranschaulichte Verfahren ist als kontinuierliches Endlosverfahren realisiert, wobei das textile Material 10 über den Abwickler 12 kontinuierlich mit einer Fördergeschwindigkeit von 4 m/Min. zugeführt wird.

Das aufgerollte Prepreg kann in der Folge zu einem sechslagigen laminaren Organoblech verpresst und dabei polymerisiert werden, wobei das Verpressen bei einer Temperatur von 260 °C, einem Pressdruck von 5 N/cm<sup>2</sup> und innerhalb einer Zeitdauer von 8 Minuten abgeschlossen werden kann.

In der Fig. 2 ist eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Prepregs nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gezeigt. Diese Ausführungsform des Verfahrens unterscheidet sich von dem in Fig. 1 veranschaulichten Verfahren dadurch, dass das textile Material 10, in Förderrichtung gesehen, stromaufwärts des Aufbringens des Pulvers 15 mittels eines durch einen Vorheizstrahler 28 erzeugten Strahlungsfeldes 29 erwärmt und dadurch vorgetrocknet wird.

In der Fig. 3 ist eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Organoblechs gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gezeigt. Bei dem in dieser Anlage durchgeführten Verfahren wird wie in dem in der Fig. 2 veranschaulichten Verfahren ein Prepreg hergestellt, welches allerdings im Unterschied zu dem in der Fig. 2 veranschaulichten Verfahren in Förderrichtung hinter dem IR-Heizstrahler 22 einem Umluftofen 30 zugeführt wird, in welchem das textile Material 10 mit seiner Imprägnierung über eine Zeitdauer von 6 Minuten auf eine Temperatur von 260 °C erhitzt und bei dieser gehalten wird, wodurch der imprägnierte Thermoplastvorläufer CBT zu dem Thermoplasten Polybutylenterephthalat (PBT) polymerisiert. In dem entstandenen Organoblech sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Fasern des textilen Materials 10 praktisch vollständig von der durch die Polymerisation hergestellten thermoplastischen Matrix ausgefüllt, so dass ein Organoblech mit hervorragenden mechanischen und chemischen Eigenschaften geschaffen wird.

Die Fig. 4 zeigt eine Anlage zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung eines Organoblechs gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden

Erfindung, mit der ein Verfahren durchgeführt werden kann, welches sich von dem in der Fig. 3 veranschaulichten Verfahren dadurch unterscheidet, dass zur Polymerisation des reaktiven Thermoplastvorläufers anstelle des in Fig. 3 gezeigten Umluftofens 30 ein von einem weiteren IR-Heizstrahler 32 erzeugtes weiteres IR-Strahlungsfeld 34 verwendet wird.

### Bezugszeichenliste

10	textiles Material
12	Abwickler
14	Pulverstreuer
15	Pulver
16	Behälter
18	Fördereinheit
20	Streueinheit
22	Heizstrahler
24	Strahlungsfeld
26	Aufwickler
28	Vorheizstrahler
29	Vorstrahlungsfeld
30	Umluftofen
32	Heizstrahler
34	Strahlungsfeld

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung eines Prepregs, umfassend die nachfolgenden Schritte:
  - a) Bereitstellen eines textilen Materials (10),
  - b) Aufbringen wenigstens eines wenigstens ein Monomer und/oder Oligomer enthaltenden reaktiven Thermoplastvorläufers und/oder reaktiven Duroplastvorläufers auf das textile Material (10),
  - c) Imprägnieren des textilen Materials (10) mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder Duroplastvorläufer, in dem der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer und/oder Duroplastvorläufer mittels Wärmebehandlung in einen schmelzflüssigen Zustand gebracht wird, wobei die Aufheizrate bei der Wärmebehandlung so eingestellt ist, dass die Viskosität im schmelzflüssigen Zustand zumindest zeitweise im wesentlichen durch die Viskosität des nicht polymerisierten und/oder nicht vernetzten Anteils des wenigstens einen Monomers und/oder Oligomers im reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder Duroplastvorläufer bestimmt wird und wobei das Imprägnieren des textilen Materials mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer ohne äußere Druckeinwirkung erfolgt.
  
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Monomere und/oder Oligomere des reaktiven Thermoplastvorläufers vor Beginn der Wärmebehandlung in Schritt c) nicht oder nahezu nicht polymerisiert vorliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität des geschmolzenen reaktiven Thermoplastvorläufer und/oder reaktiven Duroplastvorläufers während des Imprägniervorgangs einen Wert von maximal 1.000 mPa·s, bevorzugt maximal 500 mPa·s, besonders bevorzugt maximal 100 mPa·s und ganz besonders bevorzugt 50mPa·s hat.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der reaktive Thermoplast- bzw. Duroplastvorläufer in Schritt c) binnen höchstens 100 Sekunden, bevorzugt binnen höchstens 60 Sekunden, besonders bevorzugt binnen höchstens 30 Sekunden und höchst bevorzugt binnen höchstens 20 Sekunden in den schmelzflüssigen Zustand gebracht wird.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer für eine Zeitdauer zwischen 1 und 200 Sekunden, bevorzugt zwischen 5 und 60 Sekunden und besonders bevorzugt zwischen 15 und 45 Sekunden in dem schmelzflüssigen Zustand gehalten werden.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung mittels eines Strahlungsfelds (24) erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass

als Strahlungsfeld (24) ein Infrarotstrahlungsfeld, ein Ultraviolettstrahlungsfeld, ein Strahlungsfeld aus sichtbaren Lichtstrahlen oder ein Strahlungsfeld aus zwei oder mehr der vorgenannten Strahlungen eingesetzt wird.

8. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung mittels eines heißen Gases erfolgt.
9. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer in dem Schritt c) nicht oder zumindest nicht vollständig polymerisiert wird.
10. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem Imprägnieren wenigstens 60 %, bevorzugt wenigstens 80 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 %, insbesondere bevorzugt wenigstens 95 %, ganz besonders bevorzugt wenigstens 98 % und höchst bevorzugt alle der zwischen den Fasern des textilen Materials (10) vorliegenden Öffnungen und/oder Hohlräume mit dem wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer ausgefüllt werden.
11. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine reaktive Thermoplastvorläufer zusätzlich wenigstens einen Aktivator enthält.
12. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

der Thermoplastvorläufer  $\epsilon$ -Caprolactam und/oder zyklisches Butylen-terephthalat enthält.

13. Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.
14. Prepreg erhältlich durch ein Verfahren nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche.
15. Verwendung eines Prepreg nach Anspruch 14 zur Herstellung eines Organoblechs oder eines Hybridbauteils.
16. Verfahren zur Herstellung eines Organoblechs, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:
  - Herstellen eines Prepregs durch ein Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem wenigstens ein reaktiver Thermoplastvorläufer eingesetzt wird, und
  - Polymerisieren des in dem in dem vorherigen Schritt hergestellten Prepreg enthaltenen Thermoplastvorläufers zu dem entsprechenden Thermoplast.
17. Organoblech erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 16.
18. Verfahren zur Herstellung eines Hybridbauteils, wobei das Verfahren umfasst,
  - Bereitstellen eines Bauteils,
  - Bereitstellen eines insbesondere durch ein Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten wenigstens einen reaktiven Thermoplastvorläufer umfassenden Prepregs,

- Kontaktieren des Bauteils und des Prepregs und
  - Polymerisieren des in dem in dem vorherigen Schritt bereitgestellten Prepreg enthaltenen Thermoplastvorläufers zu dem entsprechenden Thermoplast.
19. Verfahren nach Anspruch 18,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
während dem Polymerisieren eine Erwärmung des Bauteils und/oder des Prepregs erfolgt.
20. Hybridbauteil erhältlich durch ein Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 18 und 19.

FIG. 1

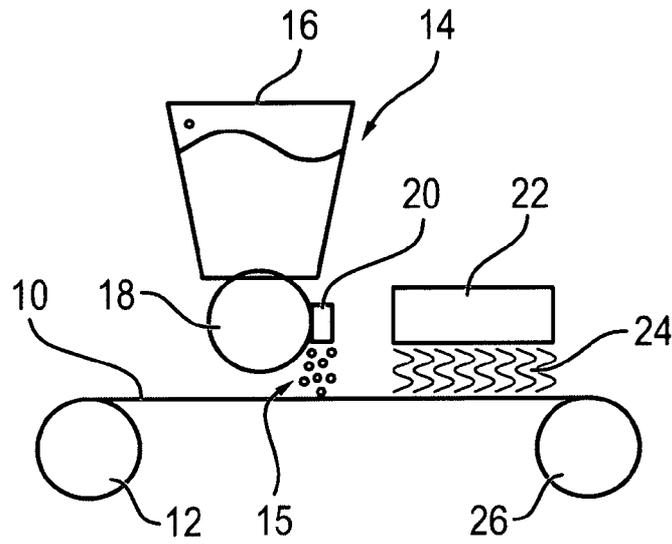


FIG. 2

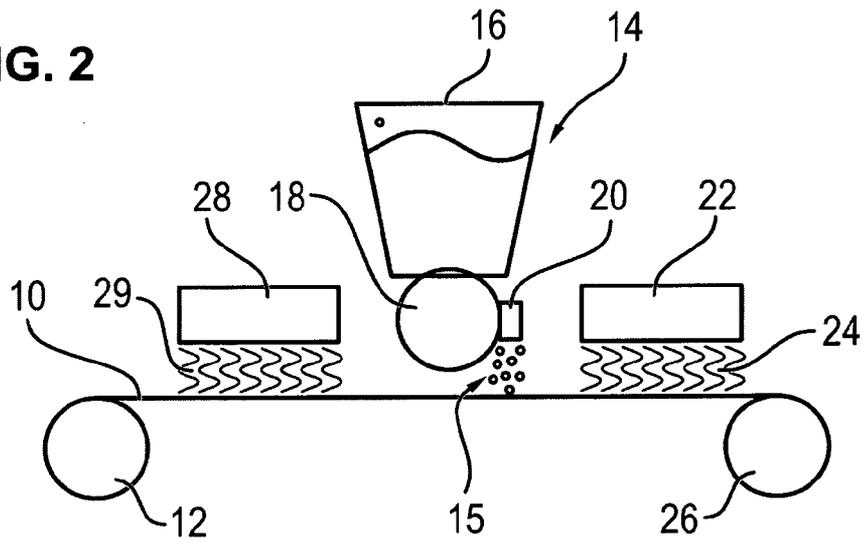
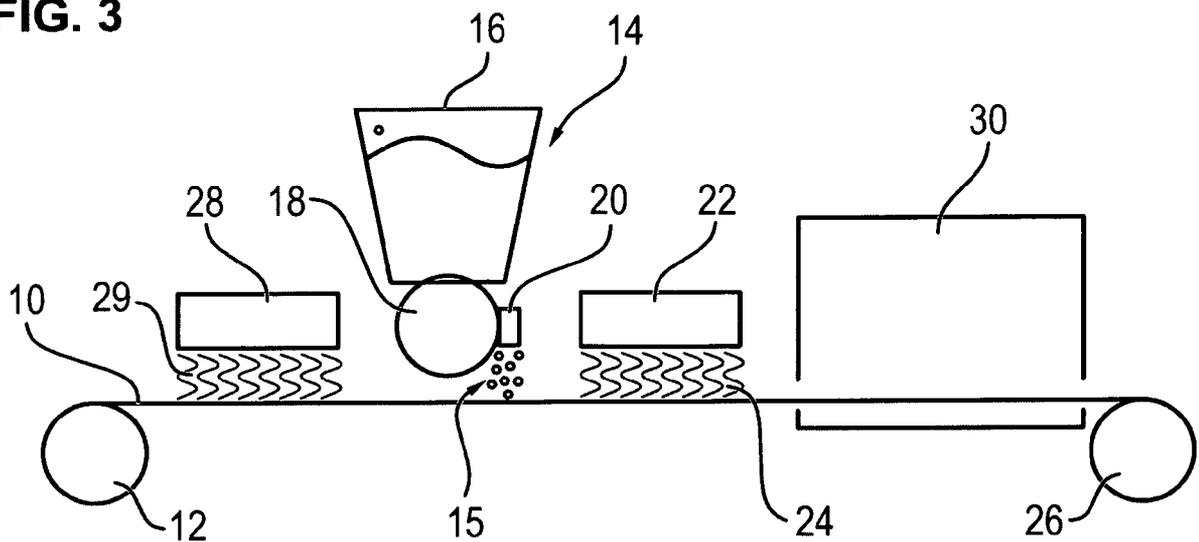
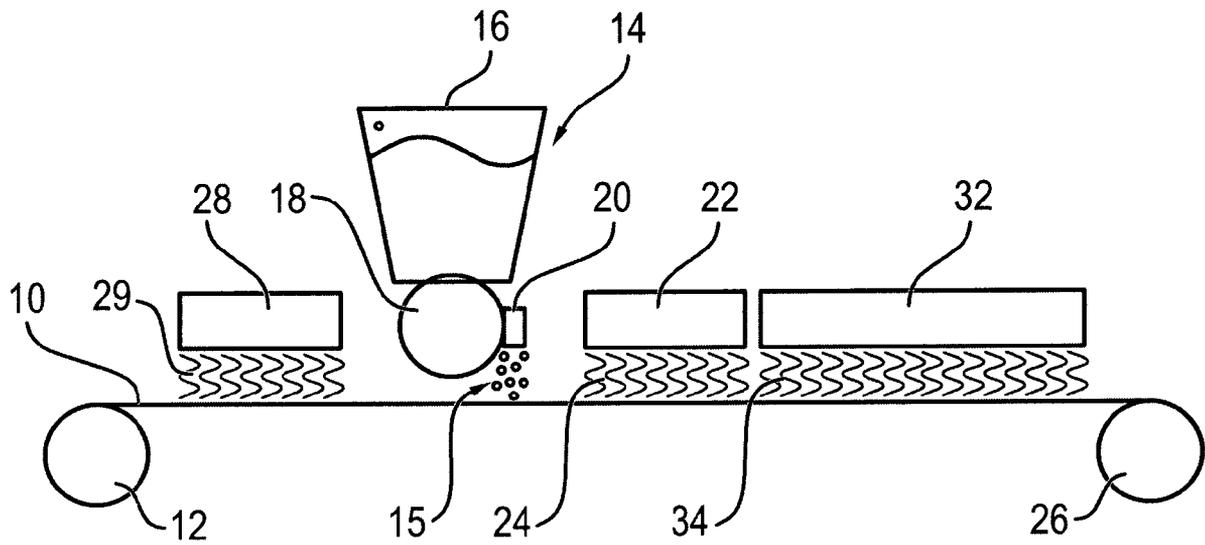


FIG. 3



ERSATZBLATT (REGEL 26)

FIG. 4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2012/055129

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B29C70/50 C08J5/24 B29B15/10  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B29C C08J B29B B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95/16814 A1 (ELECTROSTATIC TECHNOLOGY INC [US]) 22 June 1995 (1995-06-22)	1-17
Y	page 5, lines 8-13 page 6, lines 4-6, 14-24, 34-37 page 7, lines 5-14 page 8, lines 17-20 page 9, lines 6-11	18,19
X	----- US 4 372 800 A (OIZUMI MASAYUKI [JP] ET AL) 8 February 1983 (1983-02-08)	20
Y	figure 1 column 18, lines 32-40 -----	18,19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  29 June 2012	Date of mailing of the international search report  06/07/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Gasner, Benoit
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/055129

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9516814	A1	AU 1263695 A	03-07-1995
		WO 9516814 A1	22-06-1995
-----			
US 4372800	A	BE 885380 A1	25-03-1981
		CA 1170557 A1	10-07-1984
		JP 1047297 B	13-10-1989
		JP 56098136 A	07-08-1981
		US 4372800 A	08-02-1983
		US 4451317 A	29-05-1984
		US 4571279 A	18-02-1986
		US 4994133 A	19-02-1991
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/055129

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. B29C70/50 C08J5/24 B29B15/10  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B29C C08J B29B B32B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95/16814 A1 (ELECTROSTATIC TECHNOLOGY INC [US]) 22. Juni 1995 (1995-06-22)	1-17
Y	Seite 5, Zeilen 8-13 Seite 6, Zeilen 4-6, 14-24, 34-37 Seite 7, Zeilen 5-14 Seite 8, Zeilen 17-20 Seite 9, Zeilen 6-11	18,19
X	US 4 372 800 A (OIZUMI MASAYUKI [JP] ET AL) 8. Februar 1983 (1983-02-08)	20
Y	Abbildung 1 Spalte 18, Zeilen 32-40	18,19

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juni 2012	06/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Gasner, Benoit
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/055129

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9516814	A1	AU 1263695 A	03-07-1995
		WO 9516814 A1	22-06-1995
-----			
US 4372800	A	BE 885380 A1	25-03-1981
		CA 1170557 A1	10-07-1984
		JP 1047297 B	13-10-1989
		JP 56098136 A	07-08-1981
		US 4372800 A	08-02-1983
		US 4451317 A	29-05-1984
		US 4571279 A	18-02-1986
		US 4994133 A	19-02-1991
-----			