



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

642 984

⑳① Gesuchsnummer: 10892/79

㉔② Anmeldungsdatum: 07.12.1979

㉔③ Priorität(en): 08.12.1978 JP 53-151105

㉔④ Patent erteilt: 15.05.1984

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1984

㉔⑦③ Inhaber:
Toho Beslon Co., Ltd., Tokyo (JP)

㉔⑦② Erfinder:
Tsuyoshi Minamisawa, Sunto-gun/Shizuoka (JP)
Keitsugu Nohara, Sunto-gun/Shizuoka (JP)

㉔⑦④ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Strangförmiges Prepreg.**

⑤⑦ Ein Fasermaterial ist mit einem Harzgemisch aus wärmehärtbarem Harz mit einem Erweichungspunkt von höchstens 60°C und einem Epoxyharz mit einem Molekulargewicht von mindestens 5000 solcherart imprägniert, dass der Anteil des Fasermaterials 20 - 80 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Prepregs, ausmacht. Das Fasermaterial kann aus beliebigen Kunststoff-Verstärkungsfasern gebildet sein, vorzugsweise aus Kohlenstofffasern. Das Harzgemisch kann übliche Härter und/oder Härtungsbeschleuniger enthalten. Das Prepreg ist flexibel, nicht klebrig und daher leicht handhab- und verformbar. Für die Lagerung kann das Prepreg ohne Einsatz von Trennpapier aufgewickelt werden ohne zu verkleben und ist bei normaler Umgebungstemperatur während längerer Zeitdauer lagerfähig. Für die Herstellung von Formkörpern wird das Prepreg durch Nebeneinanderlegen der Stränge zu einer Prepreg-Fasermatte geformt, und gegebenenfalls werden mehrere solche Matten übereinandergeschichtet. Die Herstellung von Formkörpern erfolgt durch Formpressen bei 80 - 600°C unter einem Druck von 10 - 1000 N/cm². Die erhaltenen Formkörper zeigen hervorragende mechanische Festigkeiten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Strangförmiges Prepreg, dadurch gekennzeichnet, dass es auf Basis eines Harzgemisches aus 100 Gewichtsteilen mindestens eines wärmehärtbaren Harzes mit einem Erweichungspunkt von 60°C oder weniger und 5–60 Gewichts-
5 teilen eines Epoxyharzes mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 5000 oder darüber, und 20–80 Vol.% Fasermaterial, bezogen auf das Gesamtvolumen des Prepregs, vorliegt, wobei das Fasermaterial mit dem Harzgemisch imprägniert ist.

2. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial aus Kohlenstoff-, Bor-, Metall-, Siliciumcarbid-, Glasfasern oder Fasern aus einem aromatischen Polyamid gebildet ist.

3. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz mindestens eine Komponente, ausgewählt aus der Gruppe von Epoxyharz, ungesättigtem Polyesterharz, Phenolharz und Polyimidharz, enthält.

4. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz ein Epoxyharz, ein Härtungsmittel und einen Härtungsbeschleuniger enthält.

5. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz ein ungesättigtes Polyesterharz, ein vernetzbares Monomer und einen Härtungs-Katalysator enthält.

6. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz Epoxyharze vom Phenol/Novolak-Typ und das Fasermaterial Kohlenstofffasern enthält.

7. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz ein aus Isophthalsäure, Fumarsäure und Polypropylenglykol gebildetes Präpolymer, ein vernetzbares Monomer und einen Härtungs-Katalysator und das Fasermaterial Kohlenstofffasern enthält.

8. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz Epoxyharze enthält.

9. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxyharz ein durch Kondensation von Bisphenol A mit Epichlorhydrin erhaltenes Harz ist.

10. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Fasermaterial 30–70 Vol.%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Prepregs, beträgt.

11. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial Kohlenstoff-, Glasfasern, Fasern aus einem aromatischen Polyamid oder ein Gemisch solcher Fasern enthält.

12. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz einen Erweichungspunkt von 40°C oder weniger und eine Viskosität von mindestens 10 Pa.s bei 25°C aufweist.

13. Prepreg nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wärmehärtbare Harz ein Phenol/Novolak-Harz ist und das Fasermaterial Kohlenstofffasern enthält.

14. Prepreg nach Anspruch 1, zur Herstellung von Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man aus dem strangförmigen Prepreg eine oder mehrere Schicht(en) bildet und diese zur Härtung des Harzgemisches bei 80–600°C unter einem Druck von 10–1000 N/cm² formverpresst.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein strangförmiges Prepreg, das aus strangförmigem Fasermaterial und einem Harzgemisch aufgebaut ist und beispielsweise flexibel, nicht klebrig und hervorragend handhabbar und verformbar ist, ausgezeichnete physikalische Eigenschaften aufweist und leicht hergestellt werden kann, sowie auf die Verwendung

solcher Prepregs für die Herstellung von Formkörpern.

In letzter Zeit gelangten verschiedene faserverstärkte Kunststoffe aufgrund ihres leichten Gewichtes, ihrer hohen Festigkeit und Elastizität in verschiedenen Anwendungsge-
5 bieten zum Einsatz. Bisher wurden Formkörper aus faserverstärkten, wärmehärtbaren Harzen unter Verwendung von sogenannten Prepreg-Matten, -Bändern oder -Gewebe hergestellt, in denen Fasern mit wärmehärtbaren Harzen, wie Epoxyharzen oder ungesättigten Polyesterharzen, imprägniert sind, indem die Prepregs solcherart geschichtet wurden,
10 dass die Fasern in gleicher Richtung oder in unterschiedlichen Richtungen verliefen, wonach dann der Formkörper unter Anwendung von Wärme und Druck pressverformt wurde. Im allgemeinen liegt das Fasermaterial in Prepregs in
15 Form von Matten vor, in denen die Fasern reihenweise in einer Richtung angeordnet sind oder in Form eines Gewebes vorliegen. Es wurden auch bereits Formkörper aus strangförmigen Prepregs hergestellt, wobei ein filamentförmiges Fasermaterial enthaltendes, aufgewickeltes Prepreg zur Bildung des Formkörpers abgewickelt wurde. Aufgrund der Klebrigkeit des Prepregs ist es oft schwierig, solche Wickel abzuwickeln und einheitliche Produkte zu erhalten. Aus diesem Grunde werden die Prepregs im allgemeinen für die Lagerung und vor der Verarbeitung mit einem Trennpapier
25 abgedeckt, um das Zusammenkleben aufgrund dieser Klebrigkeit zu vermeiden.

Die hier verwendete Bezeichnung «Prepreg» ist ein in der Kunststoff verarbeitenden Industrie geläufiger Ausdruck und ist nach DIN-Norm 61 850 als vorimprägniertes Textilglas definiert, das mit einem vorbestimmten Anteil Reaktionsharzmasse imprägniert und ohne weitere Zusätze unter Wärme ohne Druck härtbar ist.

Zur Behebung der vorstehend erläuterten Nachteile wurde nach Prepregs geforscht, die nicht nur nicht klebrig sondern
35 im Hinblick auf leichte Verformbarkeit auch flexibel sind. Insbesondere wurde nach Prepregs geforscht, welche die vorstehend genannten Anforderungen erfüllen, wobei dem Molekulargewicht und dem Erweichungspunkt der verwendeten Harze besondere Beachtung geschenkt wurde. Zur Verhinderung der Klebrigkeit muss das Harz ein relativ hohes Molekulargewicht aufweisen, wobei jedoch ein Harz mit solcherart hohem Molekulargewicht nicht flexibel ist. Andererseits ist es notwendig, den Erweichungspunkt des Harzes zur Erzielung von Flexibilität in einem gewissen Ausmass herab-
45 zusetzen, wobei jedoch das Harz klebrig wird. Es ist somit schwierig, ein für die Praxis geeignetes Harz zu finden, das sowohl ein relativ hohes Molekulargewicht wie auch einen zweckentsprechenden Erweichungspunkt aufweist. Durch zahlreiche Versuche zur Entwicklung von Prepregs, die flexibel, jedoch nicht klebrig sind, wurde gefunden, dass ein aus
50 strangförmigem Fasermaterial und einem speziellen Harzgemisch, nämlich einem Gemisch von zwei oder mehr Harzen, aufgebautes Prepreg nicht klebrig, jedoch flexibel ist und ohne zu verkleben in aufgewickelter Form leicht gelagert werden kann.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein strangförmiges Prepreg zu schaffen, das flexibel, gut verarbeitbar und hervorragend verformbar, gegen Temperaturschwankungen genügend stabil ist und ohne Einsatz eines Trennpapiers in
60 aufgewickelter Form gelagert werden kann.

Diese Anforderungen werden durch das erfindungsgemäße, im Patentanspruch 1 definierte Prepreg erfüllt.

Das wärmehärtbare Harz im Harzgemisch des Prepregs zeigt einen Erweichungspunkt von 60°C oder weniger. Vorzugsweise zeigt es jedoch nicht nur diesen definierten Erweichungspunkt sondern ist bei normaler Umgebungstemperatur von 20–25°C auch flüssig. Besonders bevorzugt sind wärmehärtbare Harze mit einem Erweichungspunkt von

40°C oder weniger und einer Viskosität von 10 Pa.s bei 25°C. Die Bestimmung des Erweichungspunktes erfolgt nach der Quecksilbermethode, die von H. A. Gardner in «Physical and Chemical Examination of Paints, Tarnishes, Lacquers and Colors», 11. Ausg., S. 468, H. A. Gardner Laboratory, (1950) beschrieben ist. Es können Epoxyharze, ungesättigte Polyesterharze, Phenol- und Polyimidharze zum Einsatz gelangen, die üblicherweise für die Herstellung von Prepregs als wärmehärtbares Harz verwendet werden. Im wärmehärtbaren Harz des erfindungsgemässen Prepregs kann nicht nur ein einziges wärmehärtbares Harz sondern auch ein Gemisch von zwei oder mehr wärmehärtbaren Harzen zum Einsatz gelangen, solange das Gemisch einen Erweichungspunkt von 60°C oder weniger aufweist. Harze mit einem Erweichungspunkt von mehr als 60°C würden zu einem Prepreg schlechter Flexibilität führen. Geeignete solche wärmehärtbaren Harze sind beispielsweise Epoxyharze, wie solche vom Bisphenol A-Typ aus Bisphenol A und Epichlorhydrin, durch Epoxidierung von aus Phenol und Formaldehyd erhältlichen Novolakharzen mit Epichlorhydrin hergestellte Harze, polyfunktionelle Epoxyharze, wie Tetraglycidyl-diaminodiphenylmethan, alicyclische Epoxyharze, wie Bis-(3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl)-adipat.

Ungesättigte Polyesterharze, wie durch Reaktion eines Gemischs von ungesättigten zweibasischen Säuren, wie Ortho- oder Isophthalsäure, gesättigten zweibasischen Säuren, wie Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit Diolen, wie Propylenglykol, erhältliche Harze und durch Reaktion von Bisphenol- oder Novolak-Typ Epoxyharzen mit Methacrylsäure erhältliche Harze.

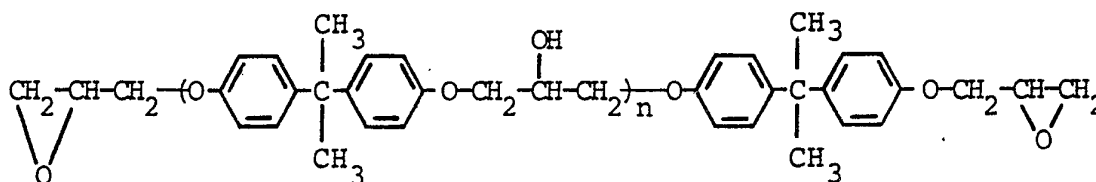
Phenolharze, wie aus Phenol und Formaldehyd erhältliche Novolakharze. Polyimidharze, wie durch Reaktion von Bismaleimid mit einem Diamin erhältliche Harze.

Besonders hervorragende Eigenschaften des Prepregs werden durch Einsatz von Epoxyharzen als wärmehärtbares Harz erzielt. Ein Harzgemisch aus einem wärmehärtbaren Epoxyharz und einem Epoxyharz mit einem Molekulargewicht von 5000 oder mehr ist vollständig homogen und nach

dem Härten transparent und damit erhältliche Formkörper zeigen nicht nur gute Färbung und hervorragendes Aussehen sondern auch äusserst vorteilhafte Eigenschaften. Es ist kaum irgendwelche Verminderung der Eigenschaften aufgrund des Zusatzes des Epoxyharzes mit hohem Molekulargewicht festzustellen. Ein Beispiel dieser Art eines Gemisches von zwei Epoxyharzen ist eine Kombination von Harzen, die durch Kondensation von Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestellt ist, wobei das wärmehärtbare Harz mit einem Erweichungspunkt von weniger als 60°C einen Polymerisationsgrad von weniger als etwa 15 und das andere Epoxyharz einen Polymerisationsgrad von mehr als 20 und ein Molekulargewicht von mehr als 5000 aufweist. Es wurde gefunden, dass der Pressverformungszyklus dieses Harzgemisches bedeutend kürzer ist. Das Epoxyharz mit einem Molekulargewicht von 5000 oder mehr erhöht die Härtungsrate des Harzgemisches deutlich.

Die Eigenschaften von Kohlenstoffasern enthaltenden Formkörpern sind besser mit Harzen vom Phenol/Novolak-Typ als vom Bisphenol A-Typ, da deren Haftfestigkeit an Kohlenstoffasern höher ist. Gleichfalls wurde gefunden, dass hervorragende Eigenschaften durch Einsatz von ungesättigten Polyesterharzen erzielbar sind, die Struktureinheiten aus 20 bis 40 mol% Isophthalsäure, 80–40 mol% Fumarsäure und 100 mol% Propylenglykol als Glykolkomponente aufweisen und mittels Diallylphthalat als Vernetzungsmonomer vernetzt sind.

Als Epoxyharze mit einem Molekulargewicht von 5000 oder darüber werden solche mit einem Molekulargewicht von 5000–300 000, eher 10 000–200 000, insbesondere 20 000–100 000, bevorzugt. Epoxyharze mit einem Molekulargewicht von 5000 oder darüber sind Polyäther- oder Polyesterharze mit beidseitig je einer endständigen Epoxygruppe. Besonders bevorzugt werden aus einem mehrwertigen Phenol, wie Bisphenol A, Resorcin, Hydrochinon, und Epichlorhydrin erhältliche Epoxyharze. Von diesen Epoxyharzen werden solche der Strukturformel



worin n 20 oder mehr bedeutet, bevorzugt. Falls n 100 oder mehr bedeutet, werden die Harze als Phenoxyharze bezeichnet. Diese Harze sind durch Kondensation von Bisphenol A mit Epichlorhydrin erhältlich.

Polyesterharze mit beidseits je einer endständigen Epoxygruppe sind erhältlich durch Reaktion von Epichlorhydrin mit zweibasischen Säuren. Geeignete, im Handel erhältliche Epoxyharze sind beispielsweise «Epikote» 1010 und OL-53-B-40 der Shell Chemical Co., DER 684-EK-40 der Dow Chemical Co., «Araldite» 488 von Ciba-Geigy, «Epicon» H-151 und H-221 der Dainippon Ink & Chemicals, Inc., die vom Polyäthertyp sind, und «Epicon» H-157, H-353 und H-360 von Dainippon Ink & Chemicals, Inc.

Bei alleiniger Verwendung von Harzen eines Molekulargewichtes von 5000 oder mehr kann die nötige Flexibilität nicht erreicht werden, und das Prepreg ist zu hart. Andererseits wird das Prepreg bei alleiniger Verwendung von Harzen mit einem Erweichungspunkt von 60°C oder weniger zu klebrig.

Das erfindungsgemässe Prepreg zeigt aufgrund der Verwendung eines Gemischs von Harzen mit dem vorstehend genannten Molekulargewicht und Harzen mit dem vorstehen-

den genannten Erweichungspunkt erstmals sowohl Flexibilität wie auch keine Klebrigkeit.

Das Gewichtsverhältnis von Epoxyharz mit einem Molekulargewicht von 5000 oder darüber zu wärmehärtbarem Harz mit einem Erweichungspunkt von 60°C oder weniger beträgt 5–60 Gewichtsteile, vorzugsweise 15–40 Gewichtsteile Epoxyharz pro 100 Gewichtsteile wärmehärtbaren Harz. Der Anteil Fasermaterial beträgt 20–80 Vol.%, vorzugsweise 30–70 Vol.%, insbesondere 40–65 Vol.%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Prepregs.

Im erfindungsgemässen Prepreg liegt das Fasermaterial vorzugsweise in Form von Filamentkabeln aus 1000 bis 30 000 Einzelfilamenten und einem Filamentdurchmesser von 5–200 µm vor. Die Filamentkabel können aus einer oder mehreren Faserart(en) mit leichtem Gewicht, hoher Festigkeit und hoher Elastizität gebildet sein, beispielsweise aus Kohlenstoff-, Siliciumcarbid-, Bor-, Glas-Fasern, Fasern aus aromatischem Polyamid, beispielsweise aus Poly-(p-aminobenzoesäure), Poly-(p-phenylen-terephthalsäureamid), wie die im Handel erhältliche «Kevlar»-Faser von E. I. Du Pont, oder Metallfasern. Im erfindungsgemässen Prepreg wird am

meisten bevorzugt eine Kombination von Kohlenstoff-, Glasfasern oder Fasern aus einem aromatischen Polyamid, einem wärmehärtbaren Harz mit einem Erweichungspunkt von 60°C oder weniger und einem Epoxiharz mit einem Molekulargewicht von 5000 oder darüber. Aus dieser Kombination hergestellte Formkörper zeigen überlegene mechanische Eigenschaften, wie Biegefestigkeit, interlaminae Scherfestigkeit und dergleichen.

Das Fasermaterial im erfindungsgemässen strangförmigen Prepreg ist vorzugsweise aus Endlos-Filamentkabeln gebildet, kann jedoch auch in Form von Stapelfasern gebildet sein. Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist darin zu erblicken, dass das fertige strangförmige Prepreg für die Lagerung vor dem Gebrauch zu einer Spule aufgewickelt und für den Gebrauch leicht und ohne Verklebung von der Spule abgewickelt werden kann.

Falls das Harzgemisch, beispielsweise bei Verwendung von ungesättigten Polyesterharzen, zur Herstellung eines Formkörpers vernetzt werden muss, kann dem Harzgemisch ein vernetzbares Monomer zugesetzt werden. Geeignete derartige vernetzbare und vernetzend wirkende Mittel sind Triallylcyanurat, Diallylphthalat, Methylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat. Derartige Monomere können in einem Mengenanteil von 10–70 Gew.%, vorzugsweise 20–40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des ungesättigten Polyesterharzes, beigemischt werden. Ausserdem kann ein Härtungskatalysator in einem Mengenanteil von 0,1–10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des ungesättigten Polyesterharzes, beigemischt werden. Das beschriebene Harzgemisch enthält im allgemeinen einen Härter oder einen Härtungsbeschleuniger für die Herstellung von Formkörpern, beispielsweise Fischruten oder Golfschlägerschäften, aus dem strangförmigen Prepreg. Als Härter oder Härtungsbeschleuniger können die bisher für wärmehärtbare Harze und Epoxiharze in Abhängigkeit von der Lagerungsbeständigkeit des Prepregs bzw. der Eigenschaften des Harzgemisches verwendeten Härter oder Härtungsbeschleuniger zum Einsatz gelangen. Geeignete Härter für Epoxiharze sind beispielsweise solche vom Säure-anhydrid-Typ, wie Tetrahydrophthalsäure- und Pyromellitsäure-anhydrid; Dicyandiamid und Diamino-diphenylsulfon. Härtungskatalysatoren für ungesättigte Polyesterharze sind beispielsweise t-Butylperbenzoat, -perlaurat und -percrotonat. Ein bei Verwendung von Dicyandiamid als Härter für Epoxiharz bevorzugter Härtungsbeschleuniger ist 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-N-dimethylharnstoff. Der Mengenanteil dieser Härter für Epoxiharze und Härtungsbeschleuniger beträgt beispielsweise je 1–10 Gew.%, bezogen auf das Harzgewicht. Prepregs mit hervorragenden Eigenschaften, die gegen die Wärmeeinwirkung während deren Herstellung beständig sind, während zwei Monaten gelagert werden können und eine Härtungstemperatur von 130°C aufweisen, sind beispielsweise unter Verwendung von Dicyandiamid als Härter für Epoxiharze und 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-N-dimethylharnstoff als Härtungsbeschleuniger erhältlich. Weiterhin sind Prepregs, die der Wärmeeinwirkung während deren Herstellung widerstehen, während zwei Wochen gelagert werden können und eine Härtungstemperatur von 150°C aufweisen, unter Verwendung von t-Butylperbenzoat als Härtungskatalysator für ungesättigte Polyesterharze erhältlich. Polyimid- und Phenolharze benötigen im allgemeinen keinen Härter, da sie unter Wärmeeinwirkung allein aushärten.

Für die Herstellung des erfindungsgemässen strangförmigen Prepregs kann das Fasermaterial mit einer Schmelze des Harzgemischs imprägniert werden, wobei es jedoch bevorzugt wird, das Harzgemisch in einem Lösungsmittel zu lösen, das Fasermaterial mit der erhaltenen Lösung zu imprägnieren und dann zu trocknen. Geeignete Lösungs-

mittel sind beispielsweise Aceton, Methyläthylketon, Methylenchlorid und Dichloräthan, und das Lösungsmittel wird zweckmässig in solchem Mengenanteil eingesetzt, dass die Konzentration des Harzgemischs 10–40 Gew.% beträgt. Nach Imprägnierung des Fasermaterials mit der Lösung des Harzgemischs wird das Lösungsmittel im allgemeinen mittels Heissluft bei 100–200°C, vorzugsweise 100–120°C innert 1–30 min, vorzugsweise 5–15 min, verdampft, wobei selbstverständlich darauf zu achten ist, dass die Verdampfung unter Bedingungen erfolgt, dass keine vorzeitige Härtung des wärmehärtbaren Harzes und des Epoxiharzes einsetzt.

Das erfindungsgemässe Prepreg kann leicht verformt und gehärtet werden unter Bildung von Stäben, Rohren oder anderen Formen, wie Tennisschlägern, Propellerachsen für Fahrzeuge, Fischruten, Golfschlägerschäften und dergleichen. Die Verformung kann durch Walzen, Formpressen oder Strangziehen erfolgen, wobei in letzterem Fall das strangförmige, harzprägnierte Prepreg unter Ausnutzung von dessen Flexibilität und ohne Harzprägnierungsstufe durch eine Matrize einer des jeweiligen Formkörpers entsprechenden Querschnittsform gezogen wird. Da bei der Verformung der Schritt der Harzprägnierung entfällt, wird die Verarbeitungsgeschwindigkeit vorteilhaft erhöht, und der Harzgehalt in den Formkörpern kann genau kontrolliert werden. Ausserdem ist es möglich, nötigenfalls zusätzlich während der Verformung oder Härtung des Prepregs Harzgemisch zuzusetzen.

Bei der Verwendung von erfindungsgemässen, strangförmigen Prepregs zur Herstellung von Formkörpern erfolgt die Härtung des Harzgemischs bei 80–600°C, vorzugsweise 100–500°C, bei einem Pressdruck von 10–1000 N/cm², vorzugsweise 10–700 N/cm². Die Härtungsdauer beträgt üblicherweise 5 min–30 h, vorzugsweise 10 min–10 h. Bei Epoxiharzen erfolgt die Vernetzung vorzugsweise bei 120 bis 200°C unter einem Pressdruck von 10–300 N/cm², insbesondere 50–200 N/cm². Die Vernetzung von Phenolharzen erfolgt vorzugsweise bei 120–180°C und 100–500 N/cm², von ungesättigten Polyesterharzen bei 120–180°C und 10–300 N/cm² und von aromatischen Polyimidharzen bei 150–400°C und 100–500 N/cm².

Das erfindungsgemässe strangförmige Prepreg ist flexibel und nicht klebrig und zeigt die Vorteile, dass es nicht nur gut handhabbar und hervorragend verformbar ist sondern auch während langer Zeitdauer in kaltem Zustand ohne Härtung gelagert werden kann, beispielsweise bei 20°C während einem Monat und bei –10°C während 6 Monaten.

Die Beurteilung von Eigenschaften des erfindungsgemässen strangförmigen Prepregs erfolgte wie nachstehend angegeben. Für die Beurteilung der Klebrigkeit wird das strangförmige Prepreg mittels einer Wickeleinrichtung auf einen Papierzylinder von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge aufgewickelt. Nach Stehenlassen während 24 h bei 30°C wird das Prepreg unter einer Spannung von 500–700 g mit einer Geschwindigkeit von 30 m/min abgewickelt. Die Klebrigkeit wird danach bestimmt, ob das strangförmige Prepreg ohne Verklebung glatt vom Papierzylinder abgezogen werden kann.

Für die Beurteilung der Flexibilität wird das strangförmige Prepreg bei einer Temperatur von 18–25°C um einen Stab von 1 cm Durchmesser gewickelt und beurteilt, ob der Strang ohne Beschädigung der Fasern eng am Stab anliegt.

Die Teil- (T) und prozentualen Konzentrationsangaben in den nachstehenden Beispielen sind gewichtsmässig, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

100 T Epoxiharz EPN 1138 von Ciba-Geigy, das durch Reaktion von Phenol mit Formaldehyd und Epichlorhydrin

erhältlich, bei Zimmertemperatur halbfest ist, einen Erweichungspunkt von 30–35°C und eine Viskosität von 35–70 Pa.s bei 50°C aufweist und 33 T Epoxyharz «Epikote» OL-53-B-40 der Shell Chemical Co., einem Reaktionsprodukt von Bisphenol A und mit Epichlorhydrin, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 80000 und einem Erweichungspunkt von 150°C, das im Handel in Form einer Lösung von Methyläthylketon erhältlich ist, wurden in Aceton zu einer Harzkonzentration von 35% gelöst. Der erhaltenen Lösung wurde eine durch Lösen von 3 T Dicyandiamid und 5 T 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-N-dimethylharnstoff in Methylcellosolve hergestellte Lösung unter Bildung einer homogenen Lösung zugesetzt. Kohlenstofffasern «Besfight» HTA-7-12000 von Toho Beslon Co., Ltd. eines Faserdurchmessers von 7 µm in Form eines Strangs durch die

Harzlösung imprägniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels in einem Heissluftofen während 5 min bei 110°C wurde ein strangförmiges Prepreg erhalten, das flexibel und in einem Temperaturbereich von 15–40°C nicht klebrig war. Im erhaltenen Prepreg betrug der Harzgehalt 48% und rückständiges Lösungsmittel 0,6%.

Das erhaltene Prepreg wurde in einer Schicht mit in gleicher Richtung verlaufenden Fasern angeordnet und die Schicht bei 100°C gepresst. Je 10 der solcherart erhaltenen Prepreg-Fasermatten wurden übereinandergeschichtet und unter den in Tabelle 1 angegebenen Härtingsbedingungen zur Formkörpern verpresst. Die jeweiligen Härtingsbedingungen und Eigenschaften der dabei erhaltenen Formkörper sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Eigenschaften	Härtingsbedingungen					
	Temperatur 120°C	Pressdruck 70 N/cm ²	Pressdauer 90 min.	Temperatur 120°C	Pressdruck 70 N/cm ²	Pressdauer 20 min.
Biegefestigkeit, N/mm ²		1350			1170	
Biege-Elastizitätsmodul, N/cm ²		1100			950	
interlaminare Scherfestigkeit (ILSF), N/mm ²		90			84	
Faseranteil (FV), Vol.%		54			46	

Bei Verwendung von Dicyandiamin/2-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-N-dimethylharnstoff als Härtingssystem ist zu beachten, dass befriedigende Eigenschaften bereits bei einer Härtingdauer von 20 min erzielt werden, obwohl im allgemeinen eine Härtingdauer von etwa 90 min nötig ist.

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde ein strangförmiges Prepreg mit der Ausnahme hergestellt, dass anstelle des Epoxyharzes «Epikote» OL-53-B-40 ein gleicher

Mengenanteil des durch Reaktion von Bisphenol A mit Epichlorhydrin hergestellten Harzes DER 684-EK-40 von Dow Chemical Company eingesetzt wurde.

Es wurde ein flexibles und bei Zimmertemperatur nicht klebriges strangförmiges Prepreg erhalten. Die Verarbeitung zu Formkörpern und Prüfung von deren Eigenschaften erfolgte, wie in Beispiel 1 beschrieben, und die jeweiligen Härtingsbedingungen und dabei erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Eigenschaften	Härtingsbedingungen					
	Temperatur 120°C	Pressdruck 70 N/cm ²	Pressdauer 90 min.	Temperatur 120°C	Pressdruck 70 N/cm ²	Pressdauer 20 min.
Biegefestigkeit, N/mm ²		1540			1390	
Biege-Elastizitätsmodul, N/cm ²		1190			1100	
ILSF, N/mm ²		88			86	
FV, Vol.%		57			53	

Es wurde sogar bei einer Härtingdauer von nur 20 min ein Formkörper genügend befriedigender Eigenschaften erzielt.

Beispiel 3

Ein Harzgemisch mit einem Erweichungspunkt von 37°C aus 100 T eines ungesättigten Polyester-Präpolymers aus 40 mol% Isophthalsäure, 60 mol% Fumarsäure und 100 mol% Propylenglykol, 24 T Diallylphthalat und 6 T t-Butylperbenzoesäure als Härtings-Katalysator und 35 T Epoxyharz mit hohem Molekulargewicht «Epikote» OL-53-B-40 wurde in

Aceton zu einer Harzkonzentration von 32% gelöst. Unter Verwendung der erhaltenen Harzlösung wurde strangförmiges Prepreg hergestellt, wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei ein hervorragendes, nicht klebriges Prepreg erhalten wurde.

Das erhaltene Prepreg wurde zu Prepreg-Matten und diese wurden übereinandergeschichtet und zu Formkörpern bei einer Temperatur von 150°C und einem Pressdruck von 70 N/cm² während 60 min pressverformt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Nachstehend sind die Eigenschaften der erhaltenen Formkörper angeführt:

Biegefestigkeit	1 190 N/mm ²
Biege-Elastizitätsmodul	900 N/cm ²
ILSF	82 N/mm ²
FV	45 Vol.%

Vergleichsversuch a)

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde ein strangförmiges Prepreg mit der Ausnahme hergestellt, dass anstelle von «Epikote» OL-53-B-40 «Epikote» 1009 mit einem Molekulargewicht von etwa 3750 verwendet wurde.

Das erhaltene strangförmige Prepreg war flexibel, jedoch klebrig und schwierig zu verarbeiten. Beim Aufwickeln auf eine Spule klebten die einzelnen übereinander und nebeneinander liegenden Windungen des strangförmigen Prepregs aneinander fest.

Vergleichsversuch b)

Bei Herstellung eines strangförmigen Prepregs unter Verwendung eines Harzgemischs aus 10 T Epoxyharz EPN 1138 wie in Beispiel 1, 85 T Harz DEN 439 mit einem Erweichungspunkt von 48–58°C und 5 T Epoxyharz «Epikote» 828 der Shell Chemical Co., das bei Zimmertemperatur flüssig ist und ein Molekulargewicht von 380 aufweist, war die Flexibilität des erhaltenen Prepregs etwas schlechter. Nach Aufwik-

keln auf eine Spule konnte das strangförmige Prepreg danach nicht mehr glatt abgezogen werden, da die einzelnen Windungen des Prepregs gegenseitig aneinander festklebten.

In Tabelle 3 sind die nach den vorstehend angeführten Beurteilungsmethoden ermittelten Werte für Klebrigkeit und Flexibilität der in den Beispielen 1–3 und Vergleichsversuchen a und b erhaltenen strangförmigen Prepregs vergleichsweise zusammengefasst.

10

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Klebrigkeit	Flexibilität
Beispiel 1	keine	gut
15 Beispiel 2	keine	gut
Beispiel 3	keine	gut
Vergleichsversuch a)	etwas	gut
Vergleichsversuch b)	etwas	schlecht

20

Für den Fachmann ist es offensichtlich, dass die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung weitgehend variiert und verändert werden können.