

(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  
2. September 2010 (02.09.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/097276 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C08J 7/12 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/051351
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Februar 2010 (04.02.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 001 145.5  
25. Februar 2009 (25.02.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG DRESDEN E.V.** [DE/DE]; Hohe Str. 6, 01069 Dresden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEDAN-SMOLKA, Michaela** [DE/DE]; Am Hang 17, 01990 Großkmehlen (DE). **GOHS, Uwe** [DE/DE]; Weinbergstr. 68f, 01129 Dresden (DE). **MÜLLER, Anett** [DE/DE]; Röntgenstr. 7, 09117 Chemnitz (DE).
- (74) Anwalt: **RAUSCHENBACH, Marion**; Bienertstr. 15, 01187 Dresden (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, 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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR CURING AND SURFACE-FUNCTIONALIZING MOLDED PARTS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR AUSHÄRTUNG UND OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG VON FORMTEILEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for curing and surface-functionalizing molded parts. The invention pertains to the fields of chemistry and relates to a method for curing and surface-modifying molded parts that can be used, for example, in the automotive industry, in vehicle construction, and in the electrical industry. The problem of the present invention is to specify a method that can be performed in particular in a short time and with high reproducibility and that leads to an improvement in the surface quality of the molded parts to be painted. The problem is solved by a method wherein materials containing at least one unsaturated, radically or cationically hardening reactive resin system are processed to form a molded part, and during or after the shaping process are cross-linked with or without a coating until form stability, and during the cross-linking and/or subsequently, before and/or after a coating, the molded part is subjected to processing by means of high-energy radiation or high-energy particles until substantially complete curing at least of the surface area of the molded part.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Aushärtung und Oberflächenmodifizierung von Formteilen, die beispielsweise in der Autoindustrie, im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie zum Einsatz kommen können. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens, welches insbesondere in kurzer Zeit und mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt werden kann und zu einer Verbesserung der Oberflächenqualität der zu lackierenden Formteile führt. Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem Materialien, enthaltend mindestens ein ungesättigtes radikalisch oder kationisch härtendes Reaktivharzsystem, zu einem Formteil verarbeitet und während oder nach dem Formgebungsprozess mit oder ohne Beschichtung bis zur Formstabilität vernetzt werden und während der Vernetzung und/oder nachfolgend, vor und/oder nach einer Beschichtung das Formteil einer Bearbeitung mittels energiereicher Strahlung oder energiereicher Teilchen bis zur im Wesentlichen vollständigen Aushärtung mindestens des Oberflächenbereiches des Formteiles ausgesetzt werden.



WO 2010/097276 A1

## Verfahren zur Aushärtung und Oberflächenfunktionalisierung von Formteilen

Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie und der Verfahrenstechnik und betrifft ein Verfahren zur Aushärtung und Oberflächenmodifizierung von Formteilen aus polymerisierbaren Harzen mit gegebenenfalls polymerisierbaren Monomeren, Füll- und Verstärkungsstoffen (Fasern), Pigmenten sowie Additiven, beispielsweise von „sheet molding compound“ (SMC) oder „bulk molding compound“ (BMC), die dann als Formteile beispielsweise in der Autoindustrie, im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie zum Einsatz kommen können.

Die zunehmende gewerbliche Anwendung von Duromer-Formteilen, beispielsweise von Faser-Polymermatrix Formteilen, wie beispielsweise SMC- und BMC-Bauteilen, in den verschiedensten technischen Bereichen, wie Fahrzeugindustrie, Schienenfahrzeugbau, Elektroindustrie und Gerätebau, erfordert Herstellungsverfahren, mit dem die Bauteile in guter Qualität und in möglichst kurzer

Zeit hergestellt werden können. In den meisten Fällen ist im Anschluss eine Beschichtung der Bauteile notwendig, was weitere Anforderungen an die Materialien und Herstellungsverfahren stellt.

Zur Herstellung von Bauteilen aus SMC und BMC-Materialien werden beispielsweise vernetzbare Harze, Oligomere, Reaktivverdünner, Fasern und Additive eingesetzt, die innerhalb kontinuierlicher Prozesse vernetzen müssen. Dies kann beispielsweise bei SMC-Bauteilen während der Formgebung des Bauteiles mittels Pressen unter höheren Temperaturen erfolgen. Dabei hängt die Oberflächenqualität, die für eine nachträgliche Beschichtung mittels einer Lackierung von Bedeutung ist, vom Materialsystem, dem Herstellungsverfahren, den Herstellungsparametern und der Rauheit und Welligkeit der Werkzeugoberfläche ab. Da die für eine nachfolgende Lackierung erforderliche Oberflächenqualität oft nicht in ausreichender Qualität im Herstellungsprozess gesichert werden kann und weiterhin auch Reste der internen und/oder externen Presshilfsmittel, wie beispielsweise Trennmittel, noch vorhanden sind, werden weitere Prozessschritte, wie beispielsweise Entgraten, Padden, Powerwash oder Beflämmen, angeschlossen, um die für die Lackierung notwendige benetzbare Oberfläche zu erhalten, die dann auch eine gute Haftung der Beschichtung ermöglicht.

Derzeit zeigen alle industriellen Formgebungs- und Beschichtungsprozesse für SMC-Bauteile mit Flüssig-, Wasser- oder Pulverlacken mit anschließendem Einbrennprozess bis zur Vernetzung der Polymere (Lackschicht) deutliche Probleme, die zu schwankenden Qualitäten und einer nicht ausreichenden Prozessstabilität führen. Diese werden unter anderem verursacht durch Restmonomere, Oligomere oder Reaktivverdünner, die durch die Temperaturbeanspruchung an die Oberfläche migrieren und auch an die Atmosphäre abgegeben werden (Fogging). Auch im nachgeschalteten Lackierprozess können diese aus dem SMC-Material austreten und damit Lackschichtfehler (z. B. Poren, Krater, Kracks, Delaminationen) verursachen (R. Liebold, Farbe+Lack, 108, 7 (2002) S.4).

Um die SMC-Formteile gegen die Auswirkungen der Ausgasungen im Lackierprozess möglichst gut zu schützen, werden insbesondere für sogenannte Class A-Bauteile vor dem Lackierprozess in einem zusätzlichen Prozessschritt

Versiegelungsmittel, wie Primer oder Sealer (K. Joesel, Radtech Report November/December 2001, 23 ff.), aufgetragen, und diese dann weitgehend ohne oder mit moderater thermischer Beanspruchung getrocknet. Eine andere Variante stellt die Aufbringung der Versiegelungsschicht über In-mold-coating (IMC) direkt im thermischen Pressprozess dar. Nachteil dieser Verfahrensvariante ist eine Limitierung auf geometrisch einfach strukturierte Bauteile (H. G. Kia: Sheet Molding Compounds-Science and Technology, Hanser Verlag München 1993, S. 163 ff.). Diese zusätzlichen Prozessschritte sind aufwändig, teuer und verlängern den Herstellungsprozess.

Weiterhin sind Verfahren zur Polymermodifizierung mit energiereichen Elektronen bekannt, wie beispielsweise die Vernetzung von Polymeren (z. B. Thermoplaste, Elastomere), die Härtung von Reaktivharzsystemen zur Herstellung von Faser-Polymermatrix-Formteilen und die Funktionalisierung von PTFE. Diese Anwendungen beruhen auf einem räumlich und zeitlich präzisen Energieeintrag mittels energiereicher Elektronen zur Erzeugung angeregter Atome oder Moleküle sowie Ionen, die bevorzugt Radikale bilden und komplexe chemische Reaktionen induzieren. Im Ergebnis entsteht ein Polymer mit veränderten chemischen, elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften (A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. A, 1952, vol. 215, pp. 187-214).

Die Härtung reaktiver Harzsysteme mittels energiereicher Elektronen zur Herstellung von Faser-Polymermatrix-Kompositen wurde bisher vorwiegend für Einsatzzwecke im Militärwesen oder in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Vorteile der Härtung mit energiereichen Elektronen sind die Möglichkeit der Fertigung großer Bauteile ohne den Einsatz eines Autoklaven, eine erhöhte Energieeffizienz von bis zu 70 % (gegenüber dem thermischen Pressprozess), ausgedehnte Handlingzeiten, geringe Schrumpfung, geringe Gasemission, geringe Restspannungen, geringe Wasserabsorption, höhere Glasübergangstemperaturen, kürzere Härtungszeiten und die Möglichkeit der kompletten Einbindung der verwendeten Materialien in das Netzwerk (Abaris, EB Curing Technology, Las Vegas, 1994; Norris, R., EB Curing of Composites Workshop, 1996).

In Kombination mit dem Härten mittels energiereicher Elektronen werden die Fertigungsverfahren Wickeln, Pultration, Prepreg mit Vakuumsack oder vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) oder resin transfer molding (RTM) eingesetzt. Große Elektronenbeschleuniger und hohe Investitionskosten beschränkten den Einsatz der Härtung reaktiver Harzsysteme mittels energiereicher Elektronen auf die o. g. Hightech-Bereiche. Auf dem Weltmarkt verfügbare kompakte und leistungsfähige Elektronenbeschleuniger ermöglichen inzwischen einen kompakten Anlagenaufbau inklusive Abschirmung und die Integration in die Fertigungslinie in den verschiedensten technischen Bereichen, wie zum Beispiel Fahrzeugindustrie, Schienenfahrzeugbau, Elektroindustrie und Gerätebau.

Mit den bekannten Verfahren sind jedoch die Probleme schwankender Qualität und nicht ausreichender Prozessstabilität des Herstellungsprozesses nicht vollständig oder nur unter Einsatz aufwändiger und teurer zusätzlicher Prozessschritte zu beheben, da diese mit dem zur Zeit genutzten Herstellungsverfahren verbunden sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Aushärtung und Oberflächenfunktionalisierung von Formteilen, welches insbesondere in kurzer Zeit und mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt werden kann und zu einer Verbesserung der Oberflächenqualität der zu lackierenden Formteile führt.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aushärtung und Oberflächenfunktionalisierung von Formteilen werden Materialien, die mindestens ein ungesättigtes radikalisch oder kationisch härtendes Reaktivharzsystem und weitere Stoffe enthalten, zu einem Formteil verarbeitet und während oder nach dem Formgebungsprozess mit oder ohne Beschichtung bis zur Formstabilität vernetzt und während der Vernetzung und/oder nachfolgend, vor und/oder nach einer Beschichtung wird das Formteil einer Bearbeitung mittels energiereicher Strahlung oder energiereicher Teilchen bis zur im Wesentlichen vollständigen Aushärtung

mindestens des Oberflächenbereiches des Formteiles und zur Herstellung einer im Wesentlichen vollständig beschichtbaren Formteiloberfläche ausgesetzt.

Vorteilhafterweise werden Formteile hergestellt und einer Bearbeitung mit energiereicher Strahlung oder energiereichen Teilchen ausgesetzt, die aus einem Faser-Polymermatrix-Material bestehen, wobei noch vorteilhafterweise die Faser-Polymermatrix-Materialien aus ungesättigten Polyesterharzen oder Acrylharzen (Acrylaten, Methacrylaten) oder Epoxyharzen mit einem kationischen Initiator bestehen.

Weiterhin vorteilhafterweise wird ein ungesättigtes Reaktivharzsystem eingesetzt, welches weitere Stoffe enthält, wobei noch vorteilhafterweise als weitere Stoffe Additive und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungselemente und/oder weitere Polymere und/oder Reaktivverdünner eingesetzt werden.

Ebenfalls vorteilhafterweise werden Formteile eingesetzt, die aus SMC und/oder BMC sind.

Und auch vorteilhafterweise werden die Formteile mittels Heißpressens geformt.

Von Vorteil ist es auch, wenn die Vernetzung thermisch initiiert wird, wobei noch vorteilhafterweise die Vernetzung bis zur Formteilstabilität ausgeführt wird.

Weiterhin von Vorteil ist es, wenn die Bearbeitung mittels energiereicher Strahlung oder energiereicher Teilchen in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft durchgeführt wird.

Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn die Bearbeitung mittels energiereicher Elektronen oder Gamma- oder Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung oder Induktionseintrag in Kombination mit einer Plasmabehandlung durchgeführt wird.

Und auch von Vorteil ist es, wenn die Bearbeitung ausschließlich mit energiereichen Elektronen in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft durchgeführt wird.

Vorteilhaft ist es auch, wenn die Bearbeitung mit Dosen im Bereich von 10 kGy bis 250 kGy durchgeführt wird.

Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Dosisapplikation in mindestens zwei Schritten mit gleicher Dosis pro Behandlungsschritt durchgeführt wird.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Dosisapplikation in mindestens zwei Schritten mit unterschiedlicher Dosis pro Behandlungsschritt durchgeführt wird.

Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Bearbeitung bei Temperaturen von 5 °C bis zu Temperaturen bei denen die thermische Formteilstabilität der Materialien gewährleistet ist, durchgeführt wird.

Und ebenfalls von Vorteil ist es, wenn die Bearbeitung an beschichteten Faser-Polymermatrix-Formteilen durchgeführt wird, wobei noch vorteilhafterweise als Beschichtung eine Lackierung durchgeführt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es erstmals möglich, in relativ kurzer Zeit und mit geringem Aufwand ein Formteil zu erhalten, welches weitgehend ausgehärtet ist, um ein Austreten niedermolekularer Bestandteile, wie Restmonomere, Oligomere oder Reaktivverdünner bei nachfolgender Temperaturbeanspruchung während des Lackierprozesses aus dem SMC- und BMC-Material zu verhindern, und dessen Oberflächeneigenschaften für die Weiterverarbeitung ausreichend bis gut oder sehr gut sind. Als ausgehärtet wird dabei verstanden, dass über DSC-Messungen keine Restreaktivität mehr im Bauteil detektiert wird. Insbesondere betrifft dies beschichtete Formteile, die vor oder während oder nach der Beschichtung erfindungsgemäß ausgehärtet werden können. Diese beschichteten und erfindungsgemäß bearbeiteten Formteile zeigen gute bis ausgezeichnete Oberflächenqualitäten.

Insbesondere für lackierte SMC- und BMC-Formteile ist das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll unter SMC dabei ein verarbeitungsfähiges, flächiges Halbzeug aus vernetzungsfähigen meist ungesättigten Polyesterharzen, Glasfasern und notwendigen Zuschlagstoffen

verstanden werden, welches in erwärmten Pressen zu Formteilen verarbeitet wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll unter BMC eine spritzgieß- oder spritzpressfähige Formmasse mit geschnittenen Glasfasern verstanden werden. Dabei sind die Faserlängen von BMC kleiner als von SMC [Liebold, R.: mo 55 (2001) S. 41].

SMC- und BMC-Formteile sind Faser-Polymermatrix-Formteile, die aus einem reaktivem Prepreg (Harzmatte, SMC - sheet molding compound) über thermisches Pressen bei erhöhter Temperatur oder Bulkmaterial (BMC - bulk molding compound) über Spritzguss oder thermisches Pressen hergestellt werden und bis zur Formstabilität vernetzt werden. Die Bauteile werden nach bekannten Verfahren hergestellt, geformt und vernetzt.

Durch die Erfinder der vorliegenden Lösung konnte festgestellt werden, dass diese Formteile nach dem Stand der Technik innerhalb der industriellen Prozessschritte und -zeiten während des thermischen Pressens offensichtlich nicht in ausreichendem Maße und nicht reproduzierbar vernetzen und anschließend kein ausgehärtetes Formteil vorliegt. Die vollständige Aushärtung erfolgt dann meist erst bei einer weiteren Temperaturbehandlung, die im Zuge des Einbrennens der Lackschichten realisiert wird. Dabei kommt es zu den bekannten Ausgasungen und den nachteiligen Auswirkungen auf die Lackschicht.

Um diese nachteiligen Prozesse zu vermeiden, wurde erfindungsgemäß vorgeschlagen, eine Aushärtung und eine Oberflächenfunktionalisierung durchzuführen. Die Aushärtung findet dabei erfindungsgemäß in einem gewünschten Volumen des Formteiles statt. Dabei wird das gewünschte Volumen eines Formteiles im Wesentlichen vollständig ausgehärtet. Jedoch kann das gewünschte Volumen formteilbezogen auch nicht das gesamte Formteil betreffen, sondern beispielsweise kann nur eine Seite des Formteiles ausgehärtet werden oder nur ein Oberflächenbereich des Formteiles.

Erfindungsgemäß werden die Formteile für die Aushärtung mit energiereicher Strahlung oder energiereichen Teilchen beaufschlagt, die dann angeregte Atome oder Moleküle sowie Ionen erzeugen, die bevorzugt Radikale bilden und komplexe

chemische Reaktionen im Formteil und/oder in dem gewünschten Volumen des Formteiles induzieren.

Durch die erfindungsgemäße Lösung wird in den Prozessablauf zwar ein zusätzlicher Prozessschritt eingeführt, der jedoch innerhalb kurzer Zeit (z. B. der Taktzeit des Herstellungsprozesses) die Formteile soweit aushärtet, dass im Wesentlichen keine Oberflächenfehler durch Ausgasungen und/oder Nachvernetzung bei den nachfolgenden Beschichtungsprozessen mehr auftreten.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass sowohl bei zu beschichtenden aber auch bei unbeschichteten Formteilen das Ausgasen von niedermolekularen Substanzen, wie beispielsweise Reaktivverdünnerresten, nahezu vollständig bis vollständig verhindert wird, so dass eben Oberflächenfehler und Fogging nicht mehr auftreten. Unter Fogging wird dabei die Emission von leicht flüchtigen Substanzen, wie beispielsweise Reaktivverdünnerresten, im Gebrauchszustand von unbeschichteten oder partiell beschichteten SMC-Presssteilen verstanden.

Dabei ist es erfindungsgemäß vorteilhaft, wenn die Bearbeitung in mehreren Schritten und/oder mit wechselndem Energieeintrag pro Schritt (z. B. Dosis, d. h. absorbierte Energie pro Masseneinheit) realisiert wird. Trotzdem können auch diese Bearbeitungszeiten in die üblichen Zykluszeiten des industriellen Herstellungsprozesses/der Produktionslinien eingepasst werden. Die Energieeinträge werden dabei in Abhängigkeit von der stofflichen Zusammensetzung des Formteiles, seinen Abmessungen und in Abhängigkeit von den Pressbedingungen gewählt.

Es ist auch möglich, die Aushärtung der Formteile nur in den Oberflächenbereichen der Formteile durchzuführen. Dies ist insbesondere von Vorteil, wenn große Formteildicken vorliegen. Dabei ist der gehärtete Bereich so dick zu realisieren, dass für die nachfolgenden Prozessschritte keine nachteiligen Auswirkungen auftreten. Insbesondere verhindert dieser ausgehärtete Oberflächenbereich, dass möglicherweise noch im Formteil befindliche Materialien, die entweder noch nicht ausgehärtet und/oder flüchtig sind, das Formteil verlassen können, aber trotzdem im

Wesentlichen keine negativen Auswirkungen auf die zu lackierende Oberfläche des Formteiles haben.

Durch die erfindungsgemäße Lösung ist eine kosteneffiziente Lösung gefunden worden, bei der auf zusätzliche Nacharbeiten verzichtet werden kann, was durch die gesamtheitliche Betrachtung zur Ermittlung der Ursachen ermöglicht worden ist.

Der besondere Vorteil der vorliegenden Lösung besteht nicht nur in der Aushärtung der Formteile oder von Volumen- oder Oberflächenbereichen der Formteile sondern auch darin, dass mit dem Energieeintrag durch energiereiche Strahlung oder energiereiche Teilchen auch funktionelle Gruppen an der Oberfläche und/oder im oberflächennahen Bereich der Formteile erzeugt werden, die zu einer besseren Haftung der Beschichtung und einer Erhöhung der Hydrophilie der Oberfläche führen. Auf diese Weise wird letztlich auch eine Verbesserung der Oberflächenqualität der Formteiloberfläche und damit auch der lackierten/beschichteten Formteile erhalten.

Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein Automobilformteil wird aus einem Prepreg einer Low profile-Rezeptur

SMC-Paste:

Ungesättigtes Polyesterharz ( 60 Gew.-% in Styrol)	60 Gew.-Teile
Low-Profile Additiv (40 Gew. % in Styrol)	40 Gew.-Teile
Calziumcarbonat	10 Gew.-Teile
t-Butylperoxybenzoat	1,5 Gew.-Teile
Zinkstearat	4 Gew.-Teile
Magnesiumoxyd	1 Gew.-Teil

SMC-Prepreg:

SMC-Paste	75 Gew.-%
Glasfasern (geschnitten, Länge: 1 inch)	25 Gew.-%

unter folgenden Bedingungen über thermisches Pressen hergestellt:

Temperatur/Matrize: 140 °C; Temperatur/Patrize: 139 °C, Schließzeit: 12 s, Presszeit: 180 s ; Pressdruck: 14 MPa.

Die über DSC ermittelte Restreaktivität im Formteil liegt bei - 8 J/g bezogen auf die Ausgangsreaktivität des Prepregs von - 40 J/g.

Anschließend wird das Formteil mittels Elektronen mit einer Dosis von 140 kGy unter Luftatmosphäre bei einer Produktgeschwindigkeit von 0,3 m/Minute bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt im Prozessablauf zwischen dem Ausstoß des Formteiles aus der Presse und den nachfolgenden Bearbeitungsschritten. Danach ist im Formteil mittels DSC keine Restreaktivität mehr feststellbar und das Formteil ist damit vollständig ausgehärtet. Der Kontaktwinkel mit Wasser als Testflüssigkeit sinkt von 98 ° auf 78 ° in Folge der Einlagerung sauerstoffhaltiger Gruppen in die Oberfläche.

## Beispiel 2

Ein Nutzfahrzeuganbauformteil wird aus einem Prepreg einer Low profile-Rezeptur unter folgenden Bedingungen über thermisches Pressen hergestellt:

Temperatur/Matrize: 140 °C; Temperatur/Patrize: 139 °C, Schließzeit: 12 s, Presszeit: 180 s ; Pressdruck: 14 MPa

Die über DSC ermittelte Restreaktivität im Formteil liegt bei - 7 J/g bezogen auf die Ausgangsreaktivität des Prepregs von - 37 J/g.

Anschließend wird das Formteil mittels Elektronen mit Einzeldosen von 7 x 20 kGy bei einer Produktgeschwindigkeit von 2,1 m/Minute unter Luftatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt im Prozessablauf zwischen dem Ausstoß des Formteiles aus der Presse und den nachfolgenden Bearbeitungsschritten. Danach ist im Formteil mittels DSC keine Restreaktivität mehr feststellbar und das Formteil ist vollständig

ausgehärtet. Der Kontaktwinkel mit Wasser als Testflüssigkeit sinkt von 100 ° auf 32 ° in Folge der Einlagerung sauerstoffhaltiger Gruppen in die Oberfläche.

### Beispiel 3

Ein Automobilanbauformteil wird aus einem Prepreg einer Low shrink-Rezeptur (s. o.)

Ungesättigtes Polyesterharz (70 Gew.-% in Styren)	16,4 Gew.-%
Polystyren ( 40 Gew.-% in Styren)	11 Gew.-%
Para-t-butylperoxybenzoat	0,3 Gew.-%
Zinkstearat	0,7 Gew.-%
Kalziumcarbonat	41,1 Gew.-%
Magnesiumoxyd	0,5 Gew.-%
Glasfaserroving (geschnitten, 1 inch Länge)	30 Gew.-%

unter folgenden Bedingungen über thermisches Pressen hergestellt:

Temperatur/ Matrize: 140 °C; Temperatur/ Patrize: 139 °C, Schließzeit: 12 s, Presszeit: 180 s ; Pressdruck: 14 MPa.

Die über DSC ermittelte Restreaktivität im Formteil liegt bei -2,2 J/g bezogen auf die Ausgangsreaktivität des Prepregs von -24 J/g.

Anschließend wird das Bauteil über Elektronenbestrahlung mit 70 kGy bei Produkttransportgeschwindigkeiten von 0,6 m/Minute und nachfolgend mit 7 x 10 kGy bei einer Produktgeschwindigkeit von 4,2 m/Minute unter Luftatmosphäre vollständig ausgehärtet. Danach ist im Bauteil mittels DSC keine Restreaktivität mehr feststellbar. Der Kontaktwinkel mit Wasser als Testflüssigkeit sinkt von 95 ° auf 72 ° in Folge der Einlagerung sauerstoffhaltiger Gruppen in die Oberfläche. Die Rauheiten befinden sich in einem vergleichbaren Bereich zum Zustand nach dem Pressprozess.

## Beispiel 4

Ein Automobilanbauformteil wird aus einem SMC-Prepreg einer Automotive Class A-Rezeptur unter folgenden Bedingungen über thermisches Pressen hergestellt:

Temperatur/Matrize: 150 °C; Temperatur/Patrize: 145 °C, Schließzeit: 10 s, Presszeit: 160 s ; Pressdruck: 12 MPa.

Die über DSC ermittelte Restreaktivität im Formteil liegt dickenabhängig bei durchschnittlich 17 % bezogen auf die Ausgangsreaktivität des Prepregs von -41 J/g. Dabei wurde bei einer Bauteildicke zwischen ~2,2 – 3,2 mm eine Restreaktivität zwischen 14 und 20 %, bei ~ 5,4 mm von 13 % und bei ~10,3 mm von 10 % der Ausgangsreaktivität des Prepregs ermittelt.

Anschließend wird das Formteil mittels Elektronen mit Einzeldosen von 12 x 10 kGy bei einer Produktgeschwindigkeit von 4,2 m/Minute unter Luftatmosphäre bestrahlt. Die Bestrahlung erfolgt im Prozessablauf zwischen dem Ausstoß des Formteiles aus der Presse und dem nachfolgenden Bearbeitungsschritt. Danach ist im Formteil mittels DSC keine Restreaktivität mehr feststellbar und das Formteil ist vollständig ausgehärtet. Der Kontaktwinkel mit Wasser als Testflüssigkeit sinkt von 95 ° auf 72 ° in Folge der Einlagerung sauerstoffhaltiger Gruppen in die Oberfläche.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Aushärtung und Oberflächenfunktionalisierung von Formteilen bei dem Materialien, enthaltend mindestens ein ungesättigtes radikalisch oder kationisch härtendes Reaktivharzsystem und weitere Stoffe, zu einem Formteil verarbeitet und während oder nach dem Formgebungsprozess mit oder ohne Beschichtung bis zur Formstabilität vernetzt werden und während der Vernetzung und/oder nachfolgend, vor und/oder nach einer Beschichtung das Formteil einer Bearbeitung mittels energiereicher Strahlung oder energiereicher Teilchen bis zur im Wesentlichen vollständigen Aushärtung mindestens des Oberflächenbereiches des Formteiles und zur Herstellung einer im Wesentlichen vollständig beschichtbaren Formteiloberfläche ausgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Formteile hergestellt und einer Bearbeitung mit energiereicher Strahlung oder energiereichen Teilchen ausgesetzt werden, die aus einem Faser-Polymermatrix-Material bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Faser-Polymermatrix-Materialien eingesetzt werden, die aus ungesättigten Polyesterharzen oder Acrylharzen (Acrylaten, Methacrylaten) oder Epoxyharzen mit einem kationischen Initiator bestehen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein ungesättigtes Reaktivharzsystem eingesetzt wird, welches weitere Stoffe enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als weitere Stoffe Additive und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungselemente und/oder weitere Polymere und/oder Reaktivverdünner eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Formteile eingesetzt werden, die aus SMC und/oder BMC sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Formteile mittels Heißpressens geformt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Vernetzung thermisch initiiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Vernetzung bis zur Formteilstabilität ausgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bearbeitung mittels energiereicher Strahlung oder energiereicher Teilchen in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bearbeitung mittels energiereicher Elektronen oder Gamma- oder Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung oder Induktionseintrag in Kombination mit einer Plasmabehandlung durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bearbeitung ausschließlich mit energiereichen Elektronen in einer reaktiven Gasumgebung und/oder an Luft durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bearbeitung mit Dosen im Bereich von 10 kGy bis 250 kGy durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Dosisapplikation in mindestens zwei Schritten mit gleicher Dosis pro Behandlungsschritt durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Dosisapplikation in mindestens zwei Schritten mit unterschiedlicher Dosis pro Behandlungsschritt durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bearbeitung bei Temperaturen von 5 °C bis zu Temperaturen bei denen die thermische Formteilstabilität der Materialien gewährleistet ist, durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bearbeitung an beschichteten Faser-Polymermatrix-Formteilen durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem als Beschichtung eine Lackierung durchgeführt wird.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2010/051351

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08J7/12 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J				
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 practical, search terms used) EPO-Internal				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2007/085242 A1 (TAMAKI RYO [US] ET AL TAMAKI RYO [US] ET AL) 19 April 2007 (2007-04-19) paragraphs [0003], [0048] - [0059], [0067] - [0072]; claims; examples -----	1-18		
X	US 5 206 092 A (ARAKI TAKUMI [JP] ET AL) 27 April 1993 (1993-04-27) column 3, line 58 - column 4, line 59 column 5, lines 14-16,29-64; claims 1,7,9,10 -----	1-5, 10-13		
X	US 4 525 257 A (KURTZ STUART J [US] ET AL) 25 June 1985 (1985-06-25) claims; examples -----	1,4,5, 10-13		
-/--				
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width:50%; border:none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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	"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			
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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			
"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)	"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.			
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family			
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
Date of the actual completion of the international search  <p align="center">31 May 2010</p>	Date of mailing of the international search report  <p align="center">09/06/2010</p>			
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  <p align="center">Frison, Céline</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/051351

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 598 128 A (RANDALL JAMES C [US] ET AL) 1 July 1986 (1986-07-01) column 7, lines 12-57; claims -----	1,4,16
X	US 6 114 486 A (ROWLAND MICHAEL E [US] ET AL) 5 September 2000 (2000-09-05) column 18, lines 18-67 column 22, line 13 - column 24, line 45; examples -----	1,4,5, 10-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No <b>PCT/EP2010/051351</b>
----------------------------------------------------------

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007085242	A1	19-04-2007	CN 101341197 A 07-01-2009
			EP 1945696 A1 23-07-2008
			JP 2009511736 T 19-03-2009
			KR 20080071982 A 05-08-2008
			WO 2007047218 A1 26-04-2007
US 5206092	A	27-04-1993	DE 68926359 D1 05-06-1996
			DE 68926359 T2 19-12-1996
			EP 0334051 A2 27-09-1989
			JP 1215832 A 29-08-1989
			JP 1781976 C 13-08-1993
			JP 4070339 B 10-11-1992
US 4525257	A	25-06-1985	NONE
US 4598128	A	01-07-1986	CA 1257735 A1 18-07-1989
			DE 3485352 D1 30-01-1992
			EP 0124722 A2 14-11-1984
			ES 8606443 A1 01-10-1986
			HU 36488 A2 30-09-1985
			JP 4046983 B 31-07-1992
			JP 59213746 A 03-12-1984
			NO 840992 A 17-09-1984
			SG 19392 G 16-04-1992
			ZA 8401538 A 31-10-1984
US 6114486	A	05-09-2000	US 6689851 B1 10-02-2004

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051351

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C08J7/12

ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08J

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/085242 A1 (TAMAKI RYO [US] ET AL TAMAKI RYO [US] ET AL) 19. April 2007 (2007-04-19) Absätze [0003], [0048] - [0059], [0067] - [0072]; Ansprüche; Beispiele	1-18
X	US 5 206 092 A (ARAKI TAKUMI [JP] ET AL) 27. April 1993 (1993-04-27) Spalte 3, Zeile 58 - Spalte 4, Zeile 59 Spalte 5, Zeilen 14-16, 29-64; Ansprüche 1, 7, 9, 10	1-5, 10-13
X	US 4 525 257 A (KURTZ STUART J [US] ET AL) 25. Juni 1985 (1985-06-25) Ansprüche; Beispiele	1, 4, 5, 10-13
	----- -/-- -----	



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\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
31. Mai 2010	09/06/2010
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  Frison, Céline

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/051351

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 598 128 A (RANDALL JAMES C [US] ET AL) 1. Juli 1986 (1986-07-01) Spalte 7, Zeilen 12-57; Ansprüche -----	1,4,16
X	US 6 114 486 A (ROWLAND MICHAEL E [US] ET AL) 5. September 2000 (2000-09-05) Spalte 18, Zeilen 18-67 Spalte 22, Zeile 13 - Spalte 24, Zeile 45; Beispiele -----	1,4,5, 10-13

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/051351

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007085242 A1	19-04-2007	CN 101341197 A	07-01-2009
		EP 1945696 A1	23-07-2008
		JP 2009511736 T	19-03-2009
		KR 20080071982 A	05-08-2008
		WO 2007047218 A1	26-04-2007
US 5206092 A	27-04-1993	DE 68926359 D1	05-06-1996
		DE 68926359 T2	19-12-1996
		EP 0334051 A2	27-09-1989
		JP 1215832 A	29-08-1989
		JP 1781976 C	13-08-1993
		JP 4070339 B	10-11-1992
US 4525257 A	25-06-1985	KEINE	
US 4598128 A	01-07-1986	CA 1257735 A1	18-07-1989
		DE 3485352 D1	30-01-1992
		EP 0124722 A2	14-11-1984
		ES 8606443 A1	01-10-1986
		HU 36488 A2	30-09-1985
		JP 4046983 B	31-07-1992
		JP 59213746 A	03-12-1984
		NO 840992 A	17-09-1984
		SG 19392 G	16-04-1992
		ZA 8401538 A	31-10-1984
US 6114486 A	05-09-2000	US 6689851 B1	10-02-2004