



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 23 882 T2 2005.05.19

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 060 213 B1

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08L 71/12

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 23 882.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/12179

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 930 155.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/042524

(86) PCT-Anmeldetag: 22.06.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 26.08.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 20.12.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.05.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.05.2005

(30) Unionspriorität:

25400 18.02.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US

(72) Erfinder:

CLOUGH, S., Robert, Saint Paul, US; PEREZ, A.,  
Mario, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: HYBRIDMATERIALIEN AUS PPE/POLYSTYROL/HÄRTBAREN EPOXY-ZUSAMMENSETZUNGEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung härtbarer schmelzverarbeiteter Materialien, umfassend Gemische von Polyphenylenether (PPE) und Polystyrol (PS), insbesondere hochschlagfestes Polystyrol (HIPS), mit ungehärteten Epoxidkomponenten, welche ein härtbares Epoxid und ein Epoxidhärtungsmittel umfassen, durch dieses Verfahren erzeugte, härtbare Materialien sowie Materialien, die sich aus anschließendem Härtzen dieser Materialien ergeben.

**[0002]** In der Industrie ist es gängige Praxis, eine kleine Menge an elastomerem oder thermoplastischem Material in ein hartes, wärmehärtendes Harz zu mischen, um den Duroplast zäher zu machen (d. h. dessen Duktilität zu erhöhen). Elastomere oder thermoplastische, Zähigkeit verleihende Mittel schließen natürliche Kautschukarten, Polyolefine und Vinyl-Copolymere, wie Polystyrol-co-butadien), ein. In derartigen Fällen wird das Zähigkeit verleihende Mittel in einem Verhältnis von etwa 1 : 20 bis etwa 1 : 4 mit einem härbaren, wärmehärtenden Harz so gemischt, dass die thermoplastische Komponente zu der in einer kontinuierlichen Phase eines wärmehärtenden Harzes dispergierten Phase wird.

**[0003]** In US 5,709,948 sind härtbare Gemische von Polyolefinharzen und Epoxiden geoffenbart. PPEs umfassende, härtbare Gemische sind nicht geoffenbart.

**[0004]** In EP 592 145 und US 4,912,172 sind härtbare Zusammensetzungen, welche im Wesentlichen aus einem Polyphenylenether (PPE), einem Epoxid, einem Zink- oder Aluminiumkatalysator und, in einigen Fällen, einem Imid-Cokatalysator bestehen, offenbart. In diesen Dokumenten wird nicht gelehrt, dass eine härtbare, schmelzverarbeitete Zusammensetzung mit mehr als 50% Thermoplast erhalten werden kann. In diesen Dokumenten werden Lösungsmittelmischen der Komponenten oder Mischen, wobei das flüssige Epoxid die Hauptkomponente ist, offenbart. In diesen Dokumenten wird die Verwendung eines PPE/HIPS-Mischthermoplasts nicht gelehrt. Diese Dokumente offenbaren Materialien eher zur Verwendung in der Konstruktion als zur Verwendung als Klebstoffe oder als Beschichtungen offenbart.

**[0005]** In US 5,001,010 wird ein härtbarer Gegenstand offenbart, umfassend ein Gemisch eines Epoxids und eines Epoxidhärtungsmittels mit einem spezifischen PPE, das durch Schmelzverarbeiten des PPE bei 230°C bis 290°C vor der Zugabe des Epoxids erhalten wird. In diesem Dokument wird Lösungsmittelmischen des Epoxids mit dem schmelzverarbeiteten PPE und anschließendes Härtten bei 190°C bis 250°C offenbart.

**[0006]** In US 5,308,565 wird ein Prepreg-Brett offenbart, das mit verstärkenden Fasern und einer härtbaren Zusammensetzung hergestellt ist, welche bevorzugt PPE, ein flüssiges Epoxid, ein Flammenschutzmittel und einen Härtungskatalysator, mindestens jedoch die ersten beiden Elemente, umfasst. Das Gemisch wird teilweise während des Mischens ('565, Spalte 2, Zeile 50) bei 100 bis 130°C gehärtet, so dass es granuliert und mit einem Substrat für das endgültige Härtten gemischt werden kann, um eine Matte zu bilden. In diesem Dokument wird durchwegs betont, dass das Mischen bei 100 bis 130°C durchgeführt wird. In dem Dokument wird ein Epoxidgehalt von mehr als 50% empfohlen ('565, Spalte 3, Zeile 31). In diesem Dokument werden Materialien eher zur Verwendung in der Konstruktion als zur Verwendung als Klebstoffe oder als Beschichtungen offenbart.

**[0007]** In EP 137 545 ist ein aus einer Mischung von PPE, HIPS und einem mit einem Lack oder einem Klebstoff beschichteten Epoxidharz hergestellter Gegenstand geoffenbart. Das Material aus dem Dokument wird zum Erhalt einer Beschichtung oder eines Klebstoffs benötigt und ist nicht als zur Verwendung als Beschichtung oder als Klebstoff geeignet offenbart. In diesem Dokument wird nicht gelehrt, dass die Epoxidkomponente an irgendeiner Stelle gehärtet oder ungehärtet ist. In diesem Dokument wird nicht das Härtten der Epoxidkomponente oder das Einschließen irgendeines Härtungsmittels oder Katalysators gelehrt.

**[0008]** In Venderbosch, Nelissen, Meijer und Lemstra, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 75, S. 73–84 (1993); Venderbosch, Meijer und Lemstra, POLYMER, Vol. 35, Nr. 20, S. 4349–4357 (1994); und Venderbosch, Meijer und Lemstra, POLYMER, Bd. 36, Nr. 6, S. 1167–1178 (1995) wird das Schmelzmischen von Kombinationen aus PPE und Epoxidmonomeren geoffenbart. In diesen Dokumenten werden weder PPE/PS/Epoxyd-Gemische noch die Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern in derartigen Gemischen beschrieben.

**[0009]** Kurz gesagt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer härtbaren, schmelzgemischten Zusammensetzung durch Schmelzmischen von 60 bis 99,9 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente, umfassend 1 bis 99 Gew.-% eines Polyphenylenether (PPE)-Polymers und 1 bis 99 Gew.-% eines Polystyrolpolymers, bevorzugt hochschlagfestes Polystyrol (HIPS)-Polymer; und 0,1 bis 40 Gew.-% einer ungehärteten Epoxidkomponente, umfassend ein härtbares Epoxid und eine wirksame Menge eines Härtungs-

mittels für das härtbare Epoxid, wobei das Schmelzmischen bei einer Temperatur von mehr als 150°C erfolgt und ohne die Zugabe von Lösungsmittel erreicht wird und wobei die Epoxidkomponente der so erhaltenen Zusammensetzung im Wesentlichen ungehärtet ist.

**[0010]** In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine härtbare schmelzgemischte Zusammensetzung zur Verfügung, umfassend 60 bis 99,9 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente, umfassend 1 bis 99 Gew.-% Polyphenylenether (PPE)-Polymer und 1 bis 99 Gew.-% Polystyrolpolymer, bevorzugt hochschlagfestes Polystyrol (HIPS)-Polymer; und 0,1 bis 40 Gew.-% einer ungehärteten Epoxidkomponente, umfassend ein härtbares Epoxid und eine wirksame Menge eines Härtungsmittels für das Epoxid, wobei die Epoxidkomponente der so erhaltenen Zusammensetzung im Wesentlichen ungehärtet ist.

**[0011]** In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein gehärtetes Material zur Verfügung, das sich durch Wärme- oder Lichthärten aus der hier zur Verfügung gestellten härtbaren, schmelzgemischten Zusammensetzung ergibt.

**[0012]** In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung einen Klebstoff oder eine Beschichtung zur Verfügung, umfassend die hier zur Verfügung gestellte härtbare, schmelzgemischte Zusammensetzung oder das gehärtete Material, das sich durch Wärme- oder Lichthärten der hier zur Verfügung gestellten härtbaren, schmelzgemischten Zusammensetzung ergibt.

**[0013]** Was im Fachgebiet nicht beschrieben wurde und durch die vorliegende Erfindung zur Verfügung gestellt wird, ist eine härtbare, schmelzgemischte Zusammensetzung aus PPE/Polystyrol, Epoxid und Epoxidhärtungsmittel und gegebenenfalls einem Verträglichkeitsvermittler, wobei der Thermoplast die Hauptkomponente ist. Insbesondere ist im Fachgebiet nicht das Verfahren oder das erhaltene Material offenbart oder gelehrt, bei welchem PPE/PS, Epoxid und Epoxidhärtungsmittel und gegebenenfalls ein Verträglichkeitsvermittler durch Schmelzverarbeiten, ohne Lösungsmittel, bei mehr als 150°C zusammengefügt werden, um eine härtbare Zusammensetzung zu ergeben, wobei die Epoxidkomponente im Wesentlichen ungehärtet bleibt. Darüber hinaus wird im Fachgebiet nicht die verbesserte Schärfestigkeit und Überlapp-Scherfestigkeit offenbart oder gelehrt, die die PPE/PS/Epoxid-Mischungen relativ zu PPE/Epoxid-Mischungen aufweisen.

**[0014]** In dieser Anmeldung:

"Härtungsmittel", für Epoxid, bedeutet ein Epoxidhärtungsmittel oder ein Epoxid-Katalysator;  
"härtet im Wesentlichen nicht in der Wärme", bezüglich einer eine Epoxidkomponente enthaltenden Zusammensetzung verwendet, bedeutet bleibt im Wesentlichen ungehärtet;  
"im Wesentlichen ungehärtet" bedeutet, dass mindestens die Hälfte der für die Polymerisation reaktiven Stellen in einer Population von monomeren Einheiten nicht umgesetzt verbleiben, bevorzugt verbleiben mehr als etwa 90% nicht umgesetzt, und am stärksten bevorzugt verbleiben mehr als etwa 95% nicht umgesetzt, und  
"substituiert" bedeutet durch herkömmliche Substituenten substituiert, welche das gewünschte Produkt nicht beeinträchtigen, z. B. können Substituenten Alkyl, Alkoxy, Aryl, Phenyl, Halogen (F, Cl, Br, I), Cyano und Nitro sein.

**[0015]** Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren für das Herstellen von Materialien zur Verfügung zu stellen, welche verbesserte Schärfestigkeit, Scherfestigkeit und verbessertes Modul bei hohen Temperaturen aufweisen. Ein weiterer Vorteil ist es, ein derartiges Material in einem härtbaren Zustand zur Verfügung zu stellen, welches als Klebstoff oder Beschichtung vor dem Härteten angewendet werden kann. Ein weiterer Vorteil ist es, ein derartiges Material zur Verfügung zu stellen, welches für Verwendungen als Klebstoff in elektronischen Anwendungen geeignet ist.

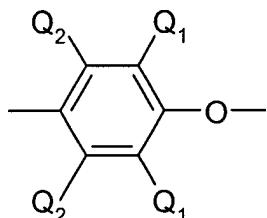
**[0016]** Abb. 1 ist eine Auftragung des Speichermoduls gegen die Temperatur, erhalten durch dynamisch-mechanische Analyse eines Materials der vorliegenden Erfindung, in gehärtetem (A) und ungehärtetem (B) Zustand, und ein Vergleichsbeispiel (C).

**[0017]** Die vorliegende Erfindung stellt eine härtbare schmelzgemischte Zusammensetzung zur Verfügung, umfassend 60 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers, umfassend 1 bis 99 Gew.-% Polyphenylenether (PPE)-Polymer und 1 bis 99 Gew.-% Polystyrolpolymer, bevorzugt hochschlagfestes Polystyrol (HIPS)-Polymer; und 0,1 bis 40 Gew.-% einer ungehärteten Epoxidkomponente, umfassend ein härtbares Epoxid und eine wirksame Menge eines Härtungsmittels für das Epoxid, wobei die Epoxidkomponente der Zusammensetzung im Wesentlichen ungehärtet ist.

**[0018]** Die thermoplastische Komponente schließt 1 bis 99 Gew.-% eines Polyphenylenether (PPE)-Polymers

ein. Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyphenylenether (auch als Polyphenylenoxide oder PPO bekannt) sind eine sehr bekannte Klasse von Polymeren. Sie werden in der Industrie weit verwendet, insbesondere als Konstruktionskunststoffe in Anwendungen, für die Zähigkeit und Wärmebeständigkeit erforderlich ist.

**[0019]** Polyphenylenether umfassen eine Vielzahl struktureller Einheiten mit der Formel



**[0020]** In jeder der Einheiten ist unabhängig jedes Q<sup>1</sup> unabhängig Halogen, primärer oder sekundärer Niederalkylrest (d. h. ein bis zu 7 Kohlenstoffatome enthaltender Alkylrest), Phenyl-, Halogenalkyl-, Aminoalkyl-, Hydrocarbonoxy- oder Halohydrocarbonoxyrest, wobei mindestens zwei Kohlenstoffatome die Halogen- und Sauerstoffatome trennen; und jedes Q<sup>2</sup> ist unabhängig ein Wasserstoffatom, Halogenatom, primärer oder sekundärer Niederalkyl-, Phenyl-, Haloalkyl-, Hydrocarbonoxy- oder Halohydrocarbonoxyrest, wie für Q<sup>1</sup> definiert. Beispiele geeigneter primärer Niederalkylreste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Amyl-, Isoamyl-, 2-Methylbutyl-, n-Hexyl-, 2,3-Dimethylbutyl-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl- und die entsprechenden Heptylreste. Beispiele für sekundäre Niederalkylreste sind Isopropyl-, sec-Butyl- und 3-Pentylreste. Bevorzugt sind jegliche Alkylreste eher geradkettig als verzweigt. Meist ist jedes Q<sup>1</sup> ein Alkyl- oder Phenylrest, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkylreste, und jedes Q<sup>2</sup> ist ein Wasserstoffatom.

**[0021]** Sowohl Homopolymer- als auch Copolymer-Polyphenylenether liegen im Anwendungsbereich des Verfahrens der vorliegenden Erfindung. Geeignete Homopolymere sind die, welche zum Beispiel 2,6-Dimethyl-1,4-phenylen-Ethereinheiten enthalten. Geeignete Copolymere schließen statistische Copolymere ein, welche derartige Einheiten in Kombination mit beispielsweise 2,3,6-Trimethyl-1,4-phenylen-Ethereinheiten enthalten. Viele geeignete statistische Copolymere sowie auch Homopolymere sind in der Patentliteratur offenbart, z. B. in den US-Patenten Nr. 4,054,553, 4,092,294, 4,477,649, 4,477,651 und 4,517,341.

**[0022]** Ein bevorzugtes PPE, Poly(2,6-Dimethylphenylenoxid), ist unter dem Markennamen Blendex™ HPP820 von General Electric Co., Pittsfield, Massachusetts erhältlich.

**[0023]** Die thermoplastische Komponente kann 1 bis 99 Gew.-% eines Polystyrol-Polymers einschließen, aber bevorzugt 1 bis 90% und stärker bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%. Polystyrolpolymere sind im Fachgebiet sehr bekannt. Das Polystyrol kann gegebenenfalls an jeder verfügbaren Position substituiert sein. Bevorzugt ist das Polystyrolpolymer ein hochschlagfestes Polystyrolpolymer (HIPS). Thermoplastische hochschlagfeste Polystyrolpolymere (HIPS) sind im Fachgebiet wie auch die PPE/HIPS-Mischungen sehr bekannt. Bevorzugte PPE/HIPS-Mischungen sind von General Electric Co., Pittsfield, Massachusetts unter dem Markennamen Noryl™ erhältlich. Es wird angenommen, dass Noryl™ EN185 etwa 10% PPE und 90% HIPS umfasst und Noryl™ SE1X etwa 50% PPE und 50% HIPS umfasst. Die T<sub>g</sub> und Wärmedurchbiegungstemperatur (HDT) von PPE/HIPS-Mischungen werden durch die relative Menge von PPE zu HIPS bestimmt, wobei T<sub>g</sub> und HDT im Verhältnis zum PPE-Gehalt steigen. Noryl™ EN185, Noryl™ SE1X und Blendex™ HPP820 weisen HDT-Werte (bei 264 psi) von 82, 118 bzw. 182°C auf.

**[0024]** Die thermoplastische Komponente kann gegebenenfalls mehr als 0 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15% und stärker bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eines funktionalisierten Polystyrols als Verträglichkeitsvermittler für die thermoplastischen und die Epoxidkomponenten einschließen, um die Haftung der gehärteten Zusammensetzung auf einem Substrat zu unterstützen. Das funktionalisierte Polystyrol kann mit der thermoplastischen Polymermischung vor dem Mischen mit dem Epoxid gemischt werden oder kann während des Schmelzmischens von Thermoplast und Epoxid zugegeben werden.

**[0025]** Geeignete funktionalisierte Polystyrole sind Polystyrole mit zusätzlicher chemischer Funktionalität, die entweder durch Copolymerisation eines Styrolmonomers mit einem funktionellen Monomer oder durch Ppropf-Copolymerisation anschließend an die Styrolpolymerisation erhalten werden können. Bezeichnenderweise schließen derartige funktionellen Reste O-, N-, S-, P- oder Halogen-Heteroatome ein. Reaktive funktionelle Reste schließen Carbonsäure-, Hydroxyl-, Amid-, Nitril-, Carbonsäureanhydrid-, Epoxid- oder Halogenreste ein. Viele funktionalisierte Polystyrole sind im Handel erhältlich, wie Styrolmaleinsäureanhydrid

(SMA)-Copolymere, Styrol-Acrylnitril (SAN)-Copolymere und Copolymeren von Styrol mit z. B. N-Alkyl- oder N-Aryl-Maleimiden, wie N-Phenylmaleimid; Fumaronitril oder Maleonitril; und Methylmethacrylat. Im Handel erhältliche SMA-Copolymere schließen die Dylark<sup>TM</sup>-Reihe, wie Dylark<sup>TM</sup> 332 (Nova Chemicals, Sarnia, Ontario, Canada) ein, die Cadon<sup>TM</sup>-Reihe, wie Cadon<sup>TM</sup> 135 (Bayer Corp., Pittsburgh, PA), und die Sapron<sup>TM</sup> S-Reihe, wie Sapron<sup>TM</sup> SM300 (DSM Engineering Plastics North America, Northbrook, IL). Im Handel erhältliche SAN-Copolymere schließen Luran<sup>TM</sup>-Polymere (BASF Corp., Plastic Materials, Mt. Olive, NJ) ein. Jegliche funktionalisierten, Styrol umfassenden Block-Copolymere können als Verträglichkeitsvermittler in der vorliegenden Erfindung von Nutzen sein, einschließlich zum Beispiel Maleinsäure enthaltende Kraton-Polymeren (Shell Chemical Co., Houston, TX).

**[0026]** Die Mischung umfasst 0,1 bis 40 Gew.-%, aber bevorzugt 1 bis 30% und stärker bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% einer Epoxidkomponente, umfassend ein wärmehärtbares Epoxidharz. Die wärmehärtbaren Epoxidharze dieser Erfindung umfassen bevorzugt Verbindungen, welche einen oder mehrere cyclische 1,2-, 1,3- und 1,4-Ether enthalten, die auch als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bekannt sein können. Die cyclischen 1,2-Ether werden bevorzugt. Derartige Verbindungen können gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch, alicyclisch, aromatisch oder heterocyclisch sein, oder können Kombinationen davon umfassen. Verbindungen, die mehr als eine Epoxidgruppe (d. h. Polyepoxide) enthalten, werden bevorzugt.

**[0027]** In der vorliegenden Erfindung verwendbare aromatische Polyepoxide (d. h. Verbindungen, die mindestens eine aromatische Ringstruktur, z. B. einen Benzolring, und mehr als eine Epoxidgruppe enthalten) schließen ein: Polyglycidylether von mehrwertigen Phenolen, wie Harze vom Bisphenol-A-Typ und deren Derivate, Epoxid-Cresol-Novolak-Harze, Bisphenol-F-Harze und deren Derivate und Epoxy-Phenol-Novolak-Harze; und Glycidylester aromatischer Carbonsäuren, z. B. Phthalsäurediglycidylester, Isophthalsäurediglycidylester, Trimellitsäureanhydrid-Triglycidylester und Pyromellitsäuretetraglycidylester, und Gemische davon. Bevorzugte aromatische Polyepoxide sind die Polyglycidylether von mehrwertigen Phenolen, wie die EPON<sup>TM</sup>-Serie von Diglycidylethern von Bisphenol-A, einschließlich EPON 828 und EPON 1001F, im Handel von Shell Chemicals, Inc., Houston, TX erhältlich.

**[0028]** Typische aliphatische, cyclische Polyepoxide (d. h. cyclische Verbindungen, die einen oder mehrere gesättigte carbocyclische Ringe und mehr als eine Epoxidgruppe enthalten, auch als alicyclische Verbindungen bekannt), die für die vorliegende Erfindung von Nutzen sind, schließen die im Handel von Union Carbide Corp., Danbury, CT erhältliche "ERL<sup>TM</sup>"-Serie alicyclischer Epoxide ein, wie Vinyl-Cyclohexen-Dioxid (ERL-4206), 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (ERL-4221), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (ERL-4201), Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat (ERL-4289), Dipentendioxid (ERL-4269), sowie 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl-5,1"-spiro-3",4"-epoxycyclohexan-1,3-dioxan, 4-(1,2-Epoxyethyl)-1,2-epoxycyclohexan und 2,2-Bis(3,4-epoxycyclohexyl)propan. Bevorzugte alicyclische Polyepoxide sind die der ERL<sup>TM</sup>-Serie.

**[0029]** Typische aliphatische Polyepoxide (d. h. Verbindungen, die keine carbocyclischen Ringe und mehr als eine Epoxidgruppe enthalten) schließen 1,4-Bis(2,3-Epoxypropoxy)butan, Polyglycidylether aliphatischer Polyoole, wie Glycerin, Propylenglycol, 1,4-Butandiol und dergleichen, sowie die Diglycidylester von Linol-Dimersäure ein.

**[0030]** Es ist eine breite Vielfalt handelsüblicher Epoxidharze erhältlich und ist z. B. aufgeführt oder beschrieben in The Handbook of Epoxy Resins, von Lee und Neville, McGraw Hill Book Co., New York (1967), Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Second Edition, C. May, Ed., Marcel Decker, Inc., New York (1988), und Epoxy Resin Technology, P. F. Bruins, Ed., Interscience Publishers, New York, (1968). Jedes der dort beschriebenen Epoxidharze kann in der Herstellung der Materialien der vorliegenden Erfindung von Nutzen sein.

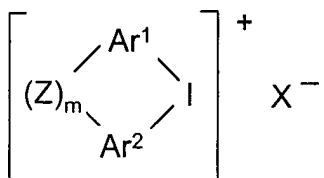
**[0031]** Geeignete Härtungsmittel oder Katalysatoren sollten den erfindungsgemäßen Schritt des Schmelzmischens tolerieren, ohne die Epoxidkomponente im Wesentlichen zu härten, aber zugleich die Fähigkeit beizubehalten, die Epoxidkomponente zu einem späteren Zeitpunkt unter Einfluss von Wärme oder Licht zu härten. Genauer, das Epoxid sollte, nachdem es der im Schritt der Schmelzverarbeitung für die Dauer des Schrittes des Schmelzverarbeitens herrschenden Temperatur ausgesetzt war, im Wesentlichen ungehärtet bleiben. Andere Faktoren, welche die Auswahl des Katalysators beeinflussen, schließen die Dicke des zu härtenden Films, die Transparenz des Films gegenüber der härtenden Strahlung und die endgültige Verwendung des Films ein (falls zum Beispiel die endgültige Verwendung des Films nach Orientieren oder Strecken stattfindet, kann die Verwendung eines thermischen Katalysators nicht passend sein, da die thermische Aktivierung das Ausmaß der Orientierung oder die strukturelle Integrität des gestreckten Films beeinträchtigen kann). Vorbehaltlich dieser Einschränkungen können geeignete Härtungsmittel aus allen bekannten Katalysatoren ausge-

wählt werden.

**[0032]** Härtungsmittel der vorliegenden Erfindung können Photokatalysatoren oder thermische Härtungsmittel sein.

**[0033]** Bekannte Photokatalysatoren schließen zwei allgemeine Arten ein: Onium-Salze und kationische, organometallische Salze, welche beide in dieser Erfindung von Nutzen sind.

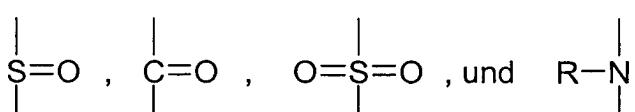
**[0034]** Onium-Salz-Photokatalysatoren für kationische Polymerisationen schließen Iodonium- und Sulfonium-Komplexsalze ein. Nützliche aromatische Iodonium-Komplexsalze weisen die allgemeine Formel auf:



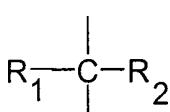
wobei

$\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  dieselbe oder verschiedene aromatische Gruppen mit 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen sein können und aus Phenyl-, Thienyl-, Furanyl- und Pyrazolresten ausgewählt sind;

$\text{Z}$  ausgewählt ist aus Sauerstoff, Schwefel, einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung,



wobei  $\text{R}$  ein Aryl- (mit 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl) oder ein Acylrest (mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wie Acetyl oder Benzoyl) sein kann, und



wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  aus einem Wasserstoffatom, Alkylresten mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen und Alkenylresten mit 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind;

$m$  0 oder 1 ist; und

$\text{X}$  die Formel  $\text{DQ}_n$  aufweisen kann, wobei  $\text{D}$  ein Metall aus den Gruppen IB bis VIII oder ein Halbmetall aus den Gruppen IIIA bis VA des Periodensystems der Elemente (Chemical Abstracts Version) ist,  $\text{Q}$  ein Halogenatom ist und  $n$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist. Bevorzugt sind die Metalle Kupfer, Zink, Titan, Vanadium, Chrom, Magnesium, Mangan, Eisen, Cobalt oder Nickel und die Halbmetalle sind bevorzugt Bor, Aluminium, Antimon, Zinn, Arsen und Phosphor. Das Halogen  $\text{Q}$  ist bevorzugt Chlor oder Fluor. Beispielhaft für geeignete Anionen sind:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{SnCl}_5^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_5\text{OH}^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{SbF}_5^{2-}$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$ ,  $\text{GaCl}_4^-$ ,  $\text{InF}_4^-$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{ZrF}_6^-$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Bevorzugt sind die Anionen  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_5\text{OH}^-$ , und  $\text{SbCl}_6^-$ . Stärker bevorzugt sind die Anionen  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  und  $\text{SbF}_5\text{OH}^-$ .

**[0035]** Weitere, als anionischer Teil der Katalysatoren und Initiatoren der vorliegenden Erfindung nützliche Anionen wurden im US-Patent Nr. 5,554,664 beschrieben. Die Anionen können im Allgemeinen als fluorierte (einschließlich hochfluorierte und perfluorierte) Trisalkyl- oder Arylsulfonylmethide und entsprechende Bisalkyl- oder -arylsulfonylimide klassifiziert werden, wie durch die Formeln X bzw. Y dargestellt und nachstehend der Kürze halber als "Methid-" bzw. "Imid"-Anionen bezeichnet,



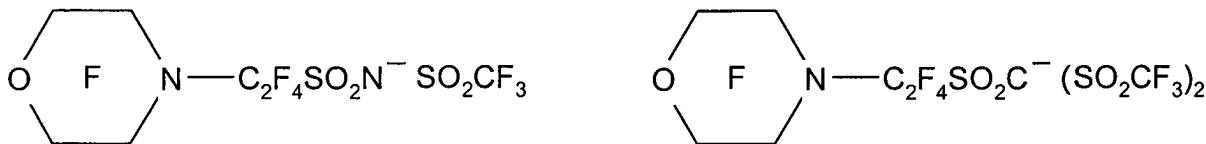
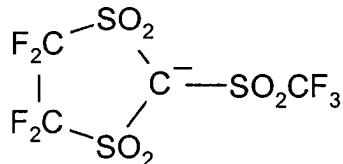
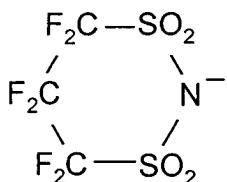
wobei jeder Rest  $\text{R}_f$  unabhängig aus hochfluorierten oder perfluorierten Alkyl- oder fluorierten Arylresten ausgewählt ist. Die Methide und Imide können auch cyclisch sein, wenn eine Kombination von zwei beliebigen  $\text{R}_f$ -Resten verknüpft ist, um eine Brücke zu bilden.

**[0036]** Die  $\text{R}_f$ -Alkylketten können von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei 1 bis 12 Kohlenstoffatome bevorzugt werden. Die  $\text{R}_f$ -Alkylketten können gerade, verzweigt oder cyclisch sein und sind bevorzugt gerade.

Heteroatome oder Reste, wie zweiwertiger Sauerstoff, dreiwertiger Stickstoff oder sechswertiger Schwefel können das Kettengerüst unterbrechen, so wie es auf dem Fachgebiet anerkannt ist. Falls  $R_f$  eine cyclische Struktur ist oder enthält, weist eine derartige Struktur bevorzugt 5 oder 6 Ringglieder auf, von denen 1 oder 2 Heteroatome sein können. Der Alkylrest  $R_f$  weist außerdem keine ethylenische oder andere ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung auf, d. h. er ist ein gesättigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder heterocyclischer Rest. "Hochfluoriert" bedeutet, dass das Ausmaß der Fluorierung der Kette ausreicht, um der Kette Eigenschaften zu verleihen, die denen einer perfluorierten Kette ähnlich sind. Genauer, in einem hochfluorierten Alkylrest wird mehr als die Hälfte der Gesamtzahl an Wasserstoffatomen an der Kette durch Fluoratome ersetzt sein. Obwohl Wasserstoffatome an der Kette verbleiben können, ist es bevorzugt, dass alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt werden, um einen Perfluoralkylrest zu bilden, und dass alle nicht durch Fluor ersetzten Wasserstoffatome über die mindestens zur Hälfte mit Fluor ersetzen hinaus durch Brom und/oder Chlor ersetzt werden. Es wird stärker bevorzugt, dass mindestens zwei von drei Wasserstoffatomen am Alkylrest durch Fluor ersetzt werden, noch stärker bevorzugt, dass mindestens drei von vier Wasserstoffatomen durch Fluor ersetzt werden, und am stärksten bevorzugt, dass alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt werden, um einen perfluorierten Alkylrest zu bilden.

**[0037]** Die fluorierten Arylreste der Formeln 2a und 2b können von 6 bis 22 Ring-Kohlenstoffatome enthalten, bevorzugt 6 Ring-Kohlenstoffatome, wobei mindestens ein, und bevorzugt mindestens zwei, Ring-Kohlenstoffatome jedes Arylrestes mit einem Fluoratom oder einem hochfluorierten oder perfluorierten Alkylrest, wie oben definiert, z. B.  $\text{CF}_3$ , substituiert ist.

**[0038]** Beispiele von Anionen, die in der Durchführung der vorliegenden Erfindung von Nutzen sind, schließen ein:  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$ ,  $[(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{C}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $(3,5\text{-Bis}(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_3)\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ,



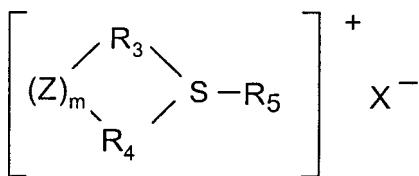
$\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_2\text{C}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}^-\text{SO}_2\text{CF}_3$  und dergleichen. Stärker bevorzugte Anionen sind die durch Formel X wiedergegebenen, wobei  $R_f$  ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

**[0039]** Die aromatischen Reste  $\text{Ar}_1$  und  $\text{Ar}_2$  können gegebenenfalls einen oder mehrere kondensierte, Benzo-Ringe umfassen (z. B. Naphthyl, Benzothienyl, Dibenzothienyl, Benzofuranyl, Dibenzofuranyl). Die aromatischen Reste können, falls gewünscht, auch mit einem oder mehreren nicht-basischen Resten substituiert sein, sofern diese im Wesentlichen nicht mit Epoxid- und Hydroxylfunktionen reagieren.

**[0040]** Nützliche aromatische Iodonium-Komplexsalze sind umfassender in US-Patent Nr. 4,256,828 beschrieben.

**[0041]** Die für diese Erfindung nützlichen aromatischen Iodonium-Komplexsalze sind nur im ultravioletten Bereich des Spektrums lichtempfindlich. Sie können jedoch für den Nah-Ultraviolett- und den sichtbaren Bereich des Spektrums durch Sensibilisatoren für bekannte, photolysierbare organische Halogenverbindungen empfindlich gemacht werden. Beispielhafte Sensibilisatoren schließen aromatische Amine und gefärbte, aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe ein, wie in US-Patent Nr. 4,250,053 beschrieben.

**[0042]** Zur Verwendung in dieser Erfindung geeignete aromatische Sulfonium-Komplexsalze werden durch die allgemeine Formel



wiedergegeben, wobei R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, dass wenigstens ein Rest aromatisch ist. Diese Reste können aus aromatischen Einheiten mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen (z. B. substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Thienyl- und Furanylreste) und aus Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden. Der Begriff "Alkyl" schließt substituierte Alkylreste ein (z. B. Substituenten wie Halogen, Hydroxy, Alkoxy und Aryl). Bevorzugt sind R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils aromatisch; und wobei Z, m und X alle die vorstehend bezüglich der Iodonium-Komplexsalze angegebene Bedeutung haben.

**[0043]** Falls R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> oder R<sub>5</sub> ein aromatischer Rest ist, kann er gegebenenfalls einen oder mehrere kondensierte, Benzo-Ringe aufweisen (z. B. Naphthyl, Benzothienyl, Dibenzothienyl, Benzofuranyl und Dibenzofuranyl). Die aromatischen Reste können, falls gewünscht, auch mit einem oder mehreren nicht-basischen Resten substituiert sein, sofern diese im Wesentlichen nicht mit Epoxid- und Hydroxylfunktionen reagieren.

**[0044]** Triaryl-substituierte Salze, wie Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat und p-(Phenyl(thiophenyl))diphenylsulfoniumhexafluoroantimonat sind bevorzugte Sulfoniumsalze. Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat (Ph<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub>) ist ein am stärksten bevorzugter Katalysator. Nützliche Sulfoniumsalze sind umfassender in US-Patent Nr. 5,256,828 beschrieben.

**[0045]** Die für diese Erfindung nützlichen aromatischen Sulfonium-Komplexsalze sind nur im ultravioletten Bereich des Spektrums lichtempfindlich. Sie können jedoch für den Nah-Ultraviolett- und den sichtbaren Bereich des Spektrums durch eine spezielle Gruppe von Sensibilisatoren, wie in US-Patenten Nr. 4,256,828 und 4,250,053 beschrieben, empfindlich gemacht werden.

**[0046]** Für diese Erfindung geeignete photoaktivierbare, organometallische Komplexsalze schließen die in den US-Patenten Nr. 5,059,701, 5,191,101 und 5,252,694 beschriebenen ein. Derartige Salze organometallischer Kationen werden durch die allgemeine Formel [(L<sup>1</sup>)(L<sup>2</sup>)M<sup>m</sup>]<sup>e</sup>X<sup>-</sup> wiedergegeben, wobei M<sup>m</sup> ein Metallatom darstellt, ausgewählt aus Elementen der Gruppen IVB, VB, VIB, VIIB und VIII des Periodensystems, bevorzugt Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe und Co; L<sup>1</sup> keinen, einen oder zwei Liganden, die n-Elektronen beisteuern, darstellt, welche ein gleicher oder verschiedener Ligand sein können, ausgewählt aus substituierten und unsubstituierten acyclischen und cyclischen ungesättigten Verbindungen und Resten sowie substituierten und unsubstituierten carbocyclischen aromatischen und heterocyclischen aromatischen Verbindungen, wobei jeder jeweils geeignet ist, zwei bis zwölf n-Elektronen zur Valenzschale des Metallatoms M beizutragen. Bevorzugt wird L<sup>1</sup> ausgewählt aus substituierten und unsubstituierten η<sup>3</sup>-Allyl-, η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl-, η<sup>7</sup>-Cycloheptatrienylverbindungen und η<sup>6</sup>-aromatischen Verbindungen, ausgewählt aus η<sup>6</sup>-Benzol und substituierten η<sup>6</sup>-Benzolverbindungen (z. B. Xylolen) und Verbindungen mit 2 bis 4 kondensierten Ringen, wobei jeder jeweils geeignet ist, 3 bis 8 n-Elektronen zur Valenzschale von M<sup>m</sup> beizutragen; L<sup>2</sup> keinen oder 1 bis 3 Liganden darstellt, welche eine geradzahlige Anzahl σ-Elektronen beitragen, welche ein gleicher oder verschiedener Ligand sein können, ausgewählt aus Kohlenmonoxid, Nitrosonium, Triphenylphosphin, Triphenylstibin und Derivaten von Phosphor, Arsen und Antimon, mit der Maßgabe, dass die von L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> zu M<sup>m</sup> beigetragene, gesamte elektrische Ladung zu einer verbleibenden positiven Nettoladung e des Komplexes führt; und e eine ganze Zahl ist mit einem Wert von 1 oder 2, die verbleibende Ladung des Komplexkations; X ein halogenhaltiges Komplexanion, wie vorstehend beschrieben, ist.

**[0047]** Bestimmte, thermisch aktivierte Härtungsmittel für Epoxidharze (z. B. Verbindungen, die das Härteln und Vernetzen des Epoxids durch Eingehen einer chemischen Reaktion mit diesem bewirken) können in der vorliegenden Erfindung von Nutzen sein. Bevorzugt sind derartige Härtungsmittel bei Temperaturen, bei denen das Mischen der Bestandteile erfolgt, thermisch stabil.

**[0048]** Geeignete thermische Härtungsmittel schließen ein: aliphatische und aromatische primäre und sekundäre Amine, z. B. Di-(4-aminophenyl)sulfon, Di-(4-aminophenyl)ether und 2,2-Bis-(4-aminophenyl)propan; aliphatische und aromatische tertiäre Amine, z. B. Dimethylaminopropylamin und Pyridin; quartäre Ammoniumsalze, insbesondere Pyridiniumsalze, wie N-Methyl-4-picolinium-Hexafluorophosphat; Sulfoniumsalze; Fluorendiamine, wie die in US-Patent Nr. 4,684,678 beschriebenen; Bortrifluorid-Komplexe, wie BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O und BF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; Imidazole, wie Methylimidazol; Hydrazine, wie Adipohydrazin; und Guanidine, wie Tetra-

thylguanidin und Dicyandiamid (Cyanoguanimid, im Allgemeinen als DiCy bekannt). Es sollte selbstverständlich sein, dass aus diesen Härtungsmitteln eine sorgfältige Auswahl getroffen werden muss, da viele von ihnen bei Anwesenheit von hochschmelzenden PPE/HIPS-Materialien ungeeignet wären, aber dass sie in der Herstellung erfindungsgemäßer Gemische, welche niedrig-schmelzende thermoplastische Materialien und Epoxidharze umfassen, von Nutzen sein können.

**[0049]** Weitere thermische Hochtemperatur-Epoxidkatalysatoren, welche in der vorliegenden Erfindung besonders von Nutzen sein können, schließen einfache Pyridinium-, Chinolinium-, Indolinium-, Benzothiazolium-, Alkyl-, Aryl- und Alkylarylammonium-, Sulfonium- und Phosphonium-Salze ein. Diese sind wirksame Initiatoren der kationischen Polymerisation von Epoxiden im Temperaturbereich von 250 bis 350°C. Wegen dieser hohen exothermen Temperaturen sind diese Katalysatoren besonders für die Verwendung bei Extrusionstemperaturen von 200°C oder mehr geeignet. Die Zusammensetzungen sind im Extruder stabil (d. h. sie härten nicht), wodurch Probleme vermieden werden, die durch Vernetzen während dieses Verfahrensschrittes verursacht werden. Nach dem endgültigen Härteten ergeben diese Zusammensetzungen erstaunlich hohe Überlapp-Scherhaftfestigkeiten. Nützliche Ammonium- und Phosphoniumsalze sind in der anhängigen Anmeldung USSN 08/782,476 beschrieben.

**[0050]** Die in dieser Erfindung nützlichen Katalysatoren können in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% vorliegen, bezogen auf die gesamte Epoxidharzzusammensetzung, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% und am stärksten bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%. Katalysatoren können dem ausgewählten Epoxid in Pulverform bei Temperaturen bis zu etwa 150°C zugegeben werden. Für diesen Arbeitsvorgang ist kein Lösungsmittel erforderlich. Die Zeit für das Einbringen kann von 10 bis 20 min betragen, abhängig vom System Epoxid/Katalysator. Das Epoxid/Katalysator kann dann in den Extruder für den Schritt des Schmelzverarbeitens gepumpt werden. In einer anderen Ausführungsform könnte der Katalysator direkt zum Gemisch Thermoplast/Epoxid während des Schmelzmischens zugegeben werden.

**[0051]** Es können auch verschiedene Hilfsstoffe zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegeben werden, um die physikalischen Eigenschaften des endgültigen Materials zu ändern. Nützliche Hilfsstoffe schließen ein: thixotrope Mittel, wie pyrogene Kieselsäure; Pigmente, um den Farbton zu verstärken, wie Eisenoxid, Ruß und Titandioxid; Füllstoffe, wie Glimmer, Siliziumdioxid, nadelförmiger Wollastonit, Calciumcarbonat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat; elektrisch und/oder thermisch leitfähige Füllstoffe, einschließlich Metalleilchen, Graphit und metallbeschichtete Mikrokügelchen; geschnittene Fasern und Whiskers, einschließlich Glas und Kohlenstoff; Tone, wie Bentonit; Glaskügelchen und -perlen; verstärkende Materialien, wie unidirektional verwebte und nicht gewebte Netze organischer und anorganischer Fasern, wie Polyester, Polyimid, Glasfasern, Polyamide, wie Poly(p-phenylenterephthalamid), Kohlenstofffasern und keramische Fasern. Mengen von bis zu 200 Teilen Hilfsstoff pro 100 Teilen PPE/PS/Epoxid-Zusammensetzung können verwendet werden.

**[0052]** Die Materialien der vorliegenden Erfindung können durch chargenweises oder kontinuierliches Verarbeiten hergestellt werden.

**[0053]** Chargenweises Verarbeiten kann durch Zugeben des festen Thermoplasts, typischerweise in Form von Pellets, zu einem vorgewärmten Mischer, wie einem Brabender-Mischer (C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ), der beispielsweise mit Nocken- oder Sigma-Flügeln ausgestattet ist, erreicht werden. Nach 5-minütigem Rühren ist der Thermoplast geschmolzen, und ein Gemisch von Epoxid und Härtungsmittel für das Epoxid wird unter fortlaufendem Rühren zugegeben. Das entstandene Gemisch wird, um vollständiges Mischen sicherzustellen, für eine Dauer und bei einer Temperatur gerührt, die unter derjenigen liegt, bei der die Epoxidkomponente im Wesentlichen härtet würde, und es wird aus dem Mischer noch im geschmolzenen Zustand abgeführt. Das Gemisch kann anschließend in die gewünschte endgültige Anordnung geformt (molded), geformt, gestaltet oder gepresst werden. Der geformte Gegenstand kann dann bestrahlt und/oder erwärmt werden, um die Epoxidharzkomponente zu härteten. Insbesondere kann, falls eine dünne Bahn oder Folie gewünscht wird, die geschmolzene Masse in einer beheizten Flachbettpresse, wie einer Carver Laborpresse (F. Carver, Inc., Wabash, IN), gepresst werden.

**[0054]** Kontinuierliches Verarbeiten kann durch Verwendung eines Extruders erreicht werden, z. B. eines Doppelschneckenextruders, ausgerüstet je nach Bedarf mit einer nachgeschalteten Öffnung, einem statischen Mischer und einer passenden Ausstoßöffnung (Filmdüse, Bahnendüse, Faserdüse, Profildüse, etc.) und einer Aufspul- oder einer Auftragwalze und Aufwickelrolle(n), wie es passend ist. Die Auftragwalze kann gekühlt oder durch eine thermostatische Vorrichtung bei einer gegebenen Temperatur gehalten werden. Der feste Thermoplast wird an der Zufuhr des Extruders zugegeben und unter Verwendung eines Temperaturprofils verarbeitet,

welches für den Thermoplast geeignet ist und welches die Epoxidkomponente im Wesentlichen nicht härtet, unter Berücksichtigung der Verweildauer des Materials während der Verarbeitung im Extruder. Die Epoxidkomponente kann über eine Zahnrad- oder Spritzenpumpe eingespritzt werden. Die Aufnahmefähigkeit wird so eingestellt, wie es für den Ausstoß (Bahn, Faser, etc.) passend ist, typischerweise von etwa 0,5 m/min bis etwa 200 m/min.

**[0055]** In den Fällen, bei denen thermisches Härteln des Epoxids sofort nach dem Extrudieren erwünscht ist, d. h. bevor das thermoplastische Polymer abkühlt und sich verfestigt, kann weiteres Erwärmen des Extrudates direkt an der Düsenöffnung oder an einer Auftragwalze stattfinden. Falls gewünscht wird, dass das Härteln des Epoxids stattfindet, nachdem das thermoplastische Polymer abkühlt und sich verfestigt, können die Wärmequelle(n) direkt vor der Aufnahmerolle angeordnet sein. Falls schließlich gewünscht wird, dass keine Epoxidhärtung nach dem Extrudieren stattfindet, sind derartige Vorrichtungen zum Erwärmen nicht vorhanden.

**[0056]** In den Fällen, bei denen direkt nach dem Extrudieren das Härteln des Epoxids durch Belichtung gewünscht wird, d. h. bevor der Thermoplast abkühlt und sich verfestigt, kann UV-Bestrahlung des erwärmten Extrudates direkt an der Düsenöffnung stattfinden. Die Bestrahlung kann durch jede Anzahl an im Handel erhältlichen UV-Quellen erreicht werden, wie eine oder mehrere Fusion Systems D oder H Lampen (erhältlich von Fusion UV Curing Systems, Rockville, D) oder Sylvania BL 350 Lampen. Falls gewünscht wird, dass das Härteln des Epoxids stattfindet, nachdem das thermoplastische Polymer abkühlt und sich verfestigt, können die Lichtquelle(n) direkt vor der Aufnahmerolle angeordnet sein. Wo schließlich gewünscht wird, dass kein unmittelbares Härteln des Epoxids nach dem Extrudieren stattfindet, sind Vorrichtungen zur Bestrahlung nicht vorhanden und es können Vorkehrungen getroffen werden, um eine Belichtung durch UV-Strahlung zu verhindern.

**[0057]** Es liegt im Bereich dieser Erfindung, dass eine Mischfolie, die aus einer Bahndüse erhalten wurde, entweder uniaxial oder biaxial beim Austreten aus der Düse gestreckt werden kann. Das Härteln kann, wie vorstehend, vor, während oder nach einem derartigen Strecken stattfinden.

**[0058]** Falls ein Film als Klebstoff oder Beschichtung verwendet wird, kann das Material auf dessen endgültigem Träger in einem ungehärteten Zustand als Bahn aufgetragen werden und in-situ durch Anwendung von Wärme, Druck, UV-Licht oder Kombinationen davon gehärtet werden.

**[0059]** Diese Erfindung ist für die Herstellung von Hochleistungs-Klebstoffen und -Beschichtungen von Nutzen, insbesondere dann, wenn verbesserte Haftfestigkeit erforderlich ist. Diese Erfindung ist zum Beispiel von Nutzen für Laminierfolien für Anwendungen in der Elektronik. Die vorliegende Erfindung ist nützlich als Klebstoff, als eine schützende Überzugsschicht oder als beides.

**[0060]** Aufgaben und Vorteile dieser Erfindung werden weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die jeweils in diesen Beispielen angeführten Materialien und Mengen sowie andere Bedingungen und Einzelheiten sollten nicht als übermäßige Einschränkung dieser Erfindung gedeutet werden.

#### Beispiele

**[0061]** Eine Anzahl von erfindungsgemäßen Materialien wurde in den folgenden Beispielen hergestellt und werden dort erörtert. Tabelle A offenbart die in jedem Beispiel jeweils verwendeten Ausgangsmaterialien und Gewichtsverhältnisse. Tabelle A offenbart ferner Werte der Schärfestigkeit für die Beispiele, in denen dieser Wert gemessen wurde. Mit einem C markierte Beispiele, d. h. Beispiele 1C, 13C und 21C bis 30C, sind Vergleichsbeispiele.

Tabelle A: Zusammensetzung und Haftfestigkeit der Beispiele

Bsp. Nr.	PPE oder PPE/HIPS-Mischung	Epoxid (Epon 828 <sup>TM</sup> )	Katalysator	Funktionalisiertes Polystyrol (Dylark 332 <sup>TM</sup> )	Schälfestigkeit auf Kapton E <sup>TM</sup> (mittl. Wert) (N/m)
1C	100% EN185	-	-	-	18
5	95,6% EN185	4,4%	S	-	300
6	91,8% EN185	8,2%	S	-	330
7	91,2% EN185	8,8%	S	-	
8	84,9% EN185	15,1%	S	-	0,0
9	78,9% EN185	21,1%	S	-	35
10	90% EN185	-	-	10%	
11	86% EN185	4,4%	S	9,6%	320
12	82,3% EN185	8,5%	S	9,2%	610
13C	100% SE1X	-	-	-	18
14	94,9% SE1X	5,1%	P	-	260
15	90,6% SE1X	9,4%	P	-	350
16	83,9% SE1X	16,1%	P	-	420
17	94,9% SE1X	5,1%	S	-	
18	90,6% SE1X	9,4%	S	-	580
19	82,9% SE1X	17,1%	S	-	490
20	81,6% SE1X	9,4%	S	9,0%	
21C	100% HPP820	-	-	-	18
22C	94,7% HPP820	5,3%	P	-	53
23C	90,2% HPP820	9,8%	P	-	35
24C	81,8% HPP820	18,2%	P	-	88
25C	75,0% HPP820	25,0%	P	-	0,0
26C	70,0% HPP820	30,0%	P	-	0,0
27C	65,0% HPP820	35,0%	P	-	0,0
28C	57,0% HPP820	43,0%	P	-	0,0
29C	94,7% HPP820	5,3%	S	-	
30C	87,8% HPP820	12,2%	S	-	

**[0062]** Ungehärtete Materialien wurden gemäß der vorliegenden Erfindung zunächst durch Mischen des Epoxids mit dem Katalysator und Einspritzen dieses Gemisches mittels einer Zahnradpumpe (Model HPB 4740, Zenith Dosierpumpe, Parker Hannifin Co., Sanford, NC) in einen konischen Zweischraubenextruder (Haake, Paramus, NJ) hergestellt, wo das Epoxid mit dem thermoplastischen PPO oder der PPO/HIPS-Mischung bei einer konstanten Schraubengeschwindigkeit von 100 rpm vermischt wurde. Das Gemisch wurde als Folie auf eine Auftragwalze, welches bei 20°C gehalten wurde, extrudiert.

**[0063]** Für Zusammensetzungen, die Noryl EN185 und Epoxid umfassen, wurden die vier Extruderzonen jeweils auf 200°C eingestellt, wobei die Zugabegeschwindigkeit der Pellets 22,45 g/min betrug, unter Verwendung einer K-Tron<sup>TM</sup> Beschickungsvorrichtung (K-Tron International, Pitman, NJ). Typische Verarbeitungstemperaturen waren 182 – 209 – 206 – 204°C, vom hinteren Ende (Seite der Pelletzugabe) zum vorderen Ende (Düsenseite) des Extruders. Der Druck an der Vorderseite (Spitze) des Extruders vor der Zuführung des Epoxids war 7,93 MPa. Die Menge an zugegebenem Epoxid wurde durch Verändern der Geschwindigkeit der Dosierpumpe von 10 bis 30 rpm reguliert.

**[0064]** Für Noryl SE1X und Epoxid umfassende Zusammensetzungen (außer Beispiele 18 und 19) wurden die Extruderzonen auf 260 – 282 – 282 – 282°C eingestellt, die Verarbeitungstemperaturen waren 288 – 279 – 285 – 281°C von Hinten nach Vorne, und die Zugabegeschwindigkeit der Pellets betrug 30 g/min. Der Anfangsdruck an der Extruderspitze betrug 7,6 MPa. Die Geschwindigkeit der Dosierpumpe wurde von 8 bis 30 rpm verändert. In den Beispielen 18 und 19 wurden die Extruderzonen auf 213 – 203 – 204 – 218°C eingestellt. Die Verarbeitungstemperaturen, von Hinten nach Vorne, betrugen 203 – 224 – 217 – 218°C in Beispiel 18 und 195 – 213 – 208 – 218°C in Beispiel 19. Die Zugabegeschwindigkeit der Pellets betrug 24,2 g/min. Der Anfangsdruck an der Extruderspitze betrug 13,1 MPa in Beispiel 18 und 8,6 MPa in Beispiel 19. Die Geschwindigkeit der Dosierpumpe betrug 13 rpm in Beispiel 18 und 26 rpm in Beispiel 19.

**[0065]** Für Blendex HPP820 und Epoxid umfassende Zusammensetzungen wurden die Extruderzonen auf 260 – 288 – 288 – 288°C eingestellt, Verarbeitungstemperaturen betragen 236 – 289 – 288 – 286°C, von Hinten nach Vorne, und die Zugabegeschwindigkeit des Pulvers betrug 7,2 g/min. Der Anfangsdruck an der Extruderspitze betrug 10,9 MPa. Die Geschwindigkeit der Dosierpumpe wurde von 2 bis 9 rpm verändert.

**[0066]** Es wurden zwei Katalysatoren verwendet, die mit P und S bezeichnet wurden: N-Methyl-4-picolinium-Hexafluorophosphat (P, beschrieben in der ebenfalls anhängigen Anmeldung USSN 08/782,476, Beispiel 6) und Ar<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub> (S, wobei Ar Phenyl, p-Tolyl oder Naphthyl sein kann; wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt). N-Methyl-4-picolinium-Hexafluorophosphat (P) kann thermisch aktiviert werden, wohingegen Ar<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub> (S) entweder thermisch oder photolytisch aktiviert werden kann. Die Katalysatoren wurden dem Epoxid in Pulverform ohne Lösungsmittel bei 80°C zugegeben. Die Zeit für das Einbringen reichte von 10 bis 20 min, abhängig vom System Epoxid/Katalysator. Das entstandene Gemisch enthielt etwa 2 Gew.-% Katalysator. Das Gewicht des Katalysators ist im Gewicht des Epoxids in Tabelle A enthalten. Das verwendete Epoxid war Epon™ 828 (Diglycidylether von Bisphenol A), erhältlich von Shell Chemicals, Inc., Houston, TX.

**[0067]** Die verwendeten PPE und PPE/HIPS-Mischungen waren Noryl™ EN185 und Noryl™ SE1X, welche Mischungen aus Poly-(2,6-dimethylphenylenoxid) (PPO) und hochschlagfestem Polystyrol (HIPS) (General Electric Plastics, Pittsfield, MA) sind, und Blendex™ HPP820, welches PPO ohne beigemischtes HIPS (General Electric Plastics) ist. Das EN185 setzt sich schätzungsweise aus etwa 10% PPO und 90% HIPS zusammen und das SE1X aus etwa 50% PPO und 50% HIPS. Man beachte, dass die T<sub>g</sub> und die Wärmedurchbiegungstemperatur (HDT) von PPO/HIPS-Mischungen durch die relative Menge von PPO zu HIPS bestimmt werden, wobei T<sub>g</sub> und HDT im Verhältnis zum PPO-Gehalt ansteigen. Noryl™ EN185, Noryl™ SE1X und Blendex™ HPP820 weisen HDTs (bei 1,8 MPa) von 82, 118 bzw. 182°C auf.

**[0068]** In einigen Beispielen wurde vor dem Mischen mit dem Epoxid ein funktionalisiertes Polystyrol als Verträglichkeitsvermittler mit der thermoplastischen Polymermischung vermischt, um die Verträglichkeit der thermoplastischen und der Epoxidkomponenten zu verbessern. Das verwendete Material, ein Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, wird unter dem Handelsnamen Dylark™ 332 (Nova Chemicals, Sarnia, Ontario, Canada) vertrieben, und kann vor dem Vermischen mit dem Epoxid trocken mit den PPE- und/oder PPE/HIPS-Pellets vermischt werden. Es wurde jedoch festgestellt, dass die Verträglichkeit der PPE- und PPE/HIPS-Mischungen mit dem Epoxid auch ohne zugegebenen Verträglichkeitsvermittler sehr gut war. Es gab kein Anzeichen einer groben flüssig/flüssig-Trennung bei irgendeiner der Zusammensetzungen in den Beispielen.

**[0069]** Haftfestigkeitstests wurden an 0,05 mm dicken Kapton E Folien bestimmt, einem Polyimid-Substrat, das in flexiblen Schaltungen verwendet wird. Die Klebefolien der Beispiele wurden zwischen zwei Stücke Kapton E-Folie so laminiert, dass etwa 5,0 cm des Kapton E aus der Laminierung zum Schältest hervorragten. Die Klebefolien waren nach dem Laminieren typischerweise 0,025 mm dick, zwischen 0,012 mm und 0,51 mm schwankend. Den S-Katalysator umfassende Folien wurden bei 220°C, 3450 kPa 50 min lang laminiert, und den P-Katalysator umfassende Folien wurden bei 270°C, 3450 kPa 50 min lang laminiert. Von den Laminaten wurden Streifen geschnitten und 180° T-Abzüge wurden an den Teststreifen durch Befestigen der beiden freien Kapton E-Stücke an den Klammern eines Instron Zugprüfgerätes (Modell 1122, Instron Corp., Park Ridge, IL), ausgestattet mit einem 5 kN Belastungselement, Modell 2511-317, und unter Verwendung einer Querkopf-Geschwindigkeit von 0,64 cm/min durchgeführt. Die mittleren Schälfestigkeiten (5 Versuche) sind in Tabelle A aufgeführt. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Schälfestigkeit drastisch mit der Zugabe von Epoxid ansteigt, bis ein optimaler Wert erreicht ist. Zusätzlich zeigen die Daten aus Tabelle A, dass die PPE/PS/Epoxyd-Mischungen (Noryl™ EN185 und SE1X) im Vergleich zu PPE/Epoxyd-Mischungen (Noryl™ HPP820) eine mehr als 500%ige Steigerung in der Schälfestigkeit aufweisen.

**[0070]** Überlapp-Scherfestigkeitstests wurden im Wesentlichen gemäß ASTM D1002-94 auf drei Substraten

ausgeführt: Stahl, Aluminium und Kupfer. Schnittstücke dieser Materialien mit den Abmessungen 11,43 cm × 2,54 cm × 3,2 mm wurden gründlich mit Methylmethyleketon gereinigt. Erfindungsgemäße Klebefolien mit Dicken von etwa 0,25 bis etwa 0,75 mm wurden in Quadrate mit 2,54 cm Kantenlänge geschnitten und zwischen zwei Schnittstücke so gelegt, dass die überlappende Fläche 6,45 cm<sup>2</sup> betrug. Die Schnittstücke und die Probe wurden mit einem kleinen Stück Hochtemperatur-Teflon™-Band (Modell 5490, 3 M, St. Paul, MN) zusammen gehalten und wurden unter Druck in einer Carver-Presse erwärmt. Die Klebstoffe aus den Beispielen 1C und 5 wurden bei 220°C und 3450 kPa 50 min lang gehärtet. Die Klebstoffe aus den Beispielen 13C, 15, 16, 21C und 24 wurden bei 270°C und 3450 kPa 50 min lang gehärtet. Spitzenlasten und Bruchspannung wurden mit einem Instron-Gerät mit einem 44,5 kN Belastungselement aufgezeichnet. Die mittleren Werte (5 Wiederholungen) sind in Tabelle B dargestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Scherfestigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in den meisten Fällen gegenüber derjenigen der Vergleichszusammensetzungen deutlich verbessert war.

Tabelle B: Scherfestigkeit auf drei Substraten

Bsp. Nr.	Stahl			Aluminium			Kupfer		
	Dicke (mm)	Last (MPa)	Ausdehnung (mm)	Dicke (mm)	Last (MPa)	Ausdehnung (mm)	Dicke (mm)	Last (MPa)	Ausdehnung (mm)
1C	0,127	7,9±2,1	6,35±0,76	0,076	15,7±4,2	3,05±0,00	0,076	10,4±2,2	2,03±0,25
5	0,076	5,0±2,5	4,07±1,52	0,025	21,4±0,8	3,56±0,00	0,127	25,6±2,2	4,32±1,27
13C	0,076	6,6±2,8	2,03±0,25	0,05	10,4±1,9	2,79±0,25	0,102	6,7±1,2	3,05±0,51
15	0,051	7,2±2,5	2,03±0,00	0,102	16,3±2,8	3,05±0,25	0,203	5,7±1,5	3,81±0,51
16	0,051	9,7±3,2	2,29±0,51	0,076	17,4±2,1	3,30±0,25	0,203	8,6±1,3	4,07±1,02
21C	0,076	1,9±2,4	6,10±0,76	0,076	1,6±0,6	1,27±0,25	0,102	2,1±0,6	3,56±0,25
24C	0,076	6,6±1,1	1,52±0,25	0,076	5,9±1,5	2,03±0,25	0,152	5,0±1,2	2,79±0,76

**[0071]** Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) Zugprüfung wurde auf gehärteten und ungehärteten Materialien durchgeführt, und es ergaben sich Auftragungen des Speichermoduls (Maß für die Steifheit der Probe)

gegen die Temperatur. Frei stehende Probenstreifen mit den Abmessungen 36 mm × 6,4 mm × 10 mm wurden verwendet. Die Materialien der Beispiele auf der Basis von EN185 wurden bei 220°C 50 min lang gehärtet und die Materialien der auf SE1X und HPP820 basierenden Materialien wurden bei 270°C 50 min lang gehärtet. Es wurde ein Seiko Instruments DMA 200 Rheometer (Seiko Instruments, Torrance, CA), ausgestattet mit einer Zugprobeneinheit, verwendet. Der Abstand zwischen den Klammern betrug 20 mm. Die Temperaturrampe betrug 2°C/min von –80 bis 300°C, gemessen mit 1 Hz.

**[0072]** Eine erhaltene Auftragung ist in [Abb. 1](#) dargestellt. Kurve A stellt Beispiel 15 (9,4% Epon 828, P-Kat enthaltend, in Noryl SE1X) nach dem Härteten dar. Kurve B stellt Beispiel 15 vor dem Härteten dar. Kurve C stellt ein Vergleichsbeispiel, Beispiel 13C, dar, welches 100% Noryl SE1X ist.

**[0073]** Die DMA Testergebnisse wurden verwendet, um die Glasübergangstemperaturen zu bestimmen, die in Tabelle C gezeigt sind. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass die Glasübergangstemperatur ungehärteter Materialien abnahm, je mehr Epoxid zu dem Basis-Thermoplasten zugegeben wurde. Die Glasübergangstemperatur von PPE/PS nahm jedoch nach dem Härteten zu. Bei den auf PPE/HIPS-Mischungen basierenden Beispielen stieg die Glasübergangstemperatur nach dem Härteten auf einen höheren Wert als das des Thermoplasten alleine an. Als Ergebnis sind die erfundungsgemäßen Materialien auf der Basis von PPE/HIPS-Mischungen in der Lage, ihre Steifheit und andere mechanische Eigenschaften bei höheren Temperaturen beizubehalten.

Tabelle C: Glasübergangstemperaturen

Bsp. Nr.	T <sub>g</sub> (°C) ungehärtet	T <sub>g</sub> (°C) gehärtet
1C	115	
12	108	128
13C	150	
15	144	170
16	132	169
17	146	
19	117	
20	142	
21C	221	
24C	189	213
29C	208	

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer härbaren schmelzgemischten Zusammensetzung, umfassend den Schritt des Schmelzmischens von:
  - a) 60 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers, umfassend
    - 1) 1 bis 99 Gew.-% Polyphenylenether (PPE)-Polymer und
    - 2) 1 bis 99 Gew.-% eines Polystyrol (PS)-Polymers; und
  - b) 0,1 bis 40 Gew.-% einer ungehärteten Epoxidkomponente, umfassend
    - 1) ein härbbares Epoxid und
    - 2) eine wirksame Menge eines Härtungsmittels für das härbare Epoxid;
 wobei der Schritt des Schmelzmischens bei einer Temperatur von mehr als 150°C erfolgt und wobei die Epoxidkomponente der so erhaltenen Zusammensetzung im Wesentlichen ungehärtet ist.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polymer zusätzlich mehr als 0 Gew.-% bis 25 Gew.-% eines Verträglichkeitsvermittlers umfasst.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Polystyrolpolymer ein hochschlagfestes Polystyrol (HIPS)-Polymer ist, und wobei das thermoplastische Polymer 10 bis 90 Gew.-% des hochschlagfesten Polystyrol (HIPS)-Polymers umfasst.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Härtungsmittel ein Epoxidhärtungskatalysator ist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Schritt des Schmelzmischens ohne Zugabe

eines Lösungsmittels erfolgt.

6. Härtbare, schmelzgemischte Zusammensetzung, umfassend:

a) 60 bis 99,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers, umfassend

1) 1 bis 99 Gew.-% Polyphenylenether (PPE)-Polymer und

2) 1 bis 99 Gew.-% eines Polystyrolpolymers; und

b) 0,1 bis 40 Gew.-% einer Epoxidkomponente, die im Wesentlichen ungehärtet ist, umfassend

1) ein härtbares Epoxid und

2) eine wirksame Menge eines Härtungsmittels für das härtbare Epoxid.

7. Härtbare, schmelzgemischte Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, die zusätzlich 0 bis 25 Gew.-% eines Verträglichkeitsvermittlers umfasst.

8. Härtbare, schmelzgemischte Zusammensetzung gemäß Anspruch 6 oder Anspruch 7, die 70 bis 99,9 Gew.-% des thermoplastischen Polymers umfasst.

9. Härtbare, schmelzgemischte Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei das Polystyrolpolymer ein hochschlagfestes Polystyrol (HIPS)-Polymer ist, und wobei das thermoplastische Polymer 10 bis 90 Gew.-% des hochschlagfesten Polystyrol (HIPS)-Polymers umfasst.

10. Härtbare, schmelzgemischte Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei das Härtungsmittel ein Epoxidhärtungskatalysator ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

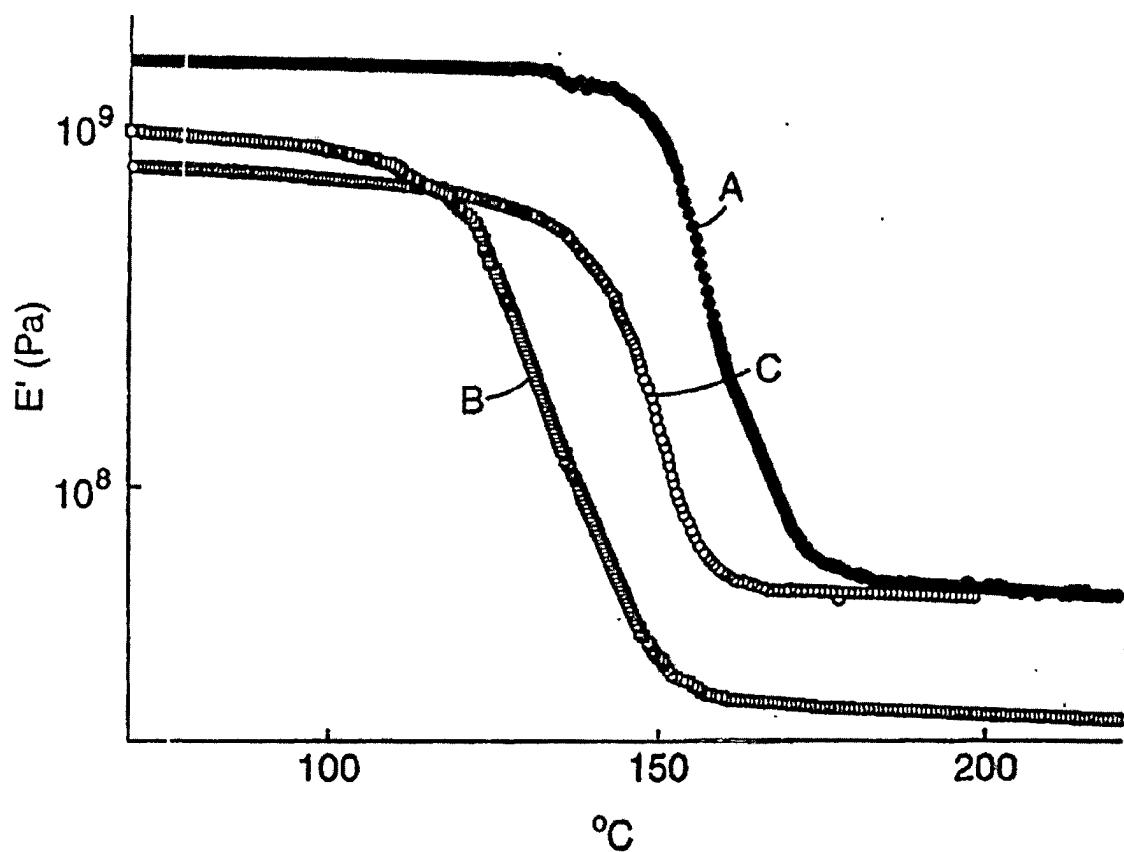


Abbildung 1