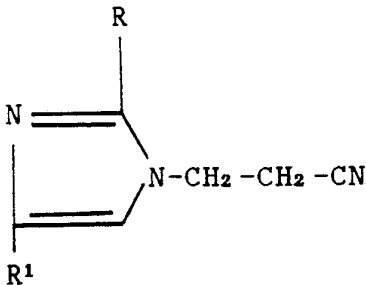


**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : H05K 1/03, C08J 5/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/19089 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1992 (29.10.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02475 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Dezember 1991 (20.12.91) (30) Prioritätsdaten: P 41 11 418.3 9. April 1991 (09.04.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SCHE- RING AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Ernst- Schering-Straße 14, D-4709 Bergkamen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BURBA, Christian [DE/ DE]; Gerhart-Hauptmann-Straße 9, D-4715 Ascheberg- Herbern (DE). MROTZEK, Werner [DE/DE]; Dresde- ner Straße 24, D-4600 Dortmund 1 (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: SCHERING AKTIENGESELL- SCHAFT; Gewerblicher Rechtsschutz, Postfach 15 40, D-4709 Bergkamen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: DE (europäisches Patent), FR (euro- päisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäi- sches Patent), JP, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF FIBRE-REINFORCED SUBSTRATES FOR THE ELECTRICAL IN- DUSTRY (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FASERVERSTÄRKTEN TRÄGERMATERIALIEN FÜR DEN ELEKTROSEKTOR  N-CH₂-CH₂-CN (I)			
(57) Abstract The invention relates to a process for the production of fibre-reinforced plates for electrical engineering using epoxy resins and latent curing agents based on imidazole acrylonitrile reaction products based on general formula (I) in which R and R¹ may, mutually independently, be H or a short-chain alkyl radical with 1-3 C atoms or a phenyl radical. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Platinen für die Elektrotechnik unter Mitverwen- dung von Epoxidharzen und latenten Härtern auf Basis von Imidazol-Acrylnitril-Reaktionsprodukten auf Basis der allgemeinen Formel (I), worin R und R¹, unabhängig voneinander H oder ein kurzketziger Alkylrest mit 1-3 C-Atomen oder ein Phenyl- rest sein können.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Trägermaterialien für den Elektrosektor

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Platinen für die Elektrotechnik unter Mitverwendung von Epoxidharzen und latenten Härtern auf Basis von Imidazol-Acrylnitril-Reaktionsprodukten.
- 10 In der modernen Technik werden seit geraumer Zeit Bauteile verwendet, in welchen anstelle von Verdrahtungen elektrische Schaltkreise in Form von aufgedampften Leiterbahnen Verwendung finden (PCB).
- 15 Hierbei werden auf isolierende Trägermaterialien dünne elektrisch leitfähige Schichten in verschiedenen Verfahrensweisen aufgebracht. Hierbei werden an die Homogenität der jeweiligen Trägermaterialien hohe Anforderungen gestellt, welche sich im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung noch laufend verschärfen. Jede Inhomogenität in
20 Größenordnung der geometrischen Abmessungen der Leiterbahnen (Breite und Stärke) kann hier zu tiefgreifenden funktionellen Störungen führen.
- 25 Bei dieser Technologie werden bei Anwendung die Wärmemengen auf immer kleinerem Raum freigesetzt, was zu einer erhöhten Erwärmung der Bauteile führt. Daher geht die Forderung der Praxis nach Werkstoffen, welche eine verbesserte Wärme-
standsfestigkeit aufweisen.
- 30 Als Trägermaterialien finden zur Zeit überwiegend faserverstärkte Werkstoffe Verwendung, in welchen als Bindemittel

...

- 2 -

härtbare Mischungen aus Epoxidharzen und aminischen Härtungsmitteln eingesetzt werden.

5 In der Regel werden hierbei in erster Stufe aus den Verstärkungsmaterialien und dem Bindemittel sogenannte Prepregs hergestellt, welche dann zwischengelagert werden können, ehe sie unter Anwendung von Druck und erhöhten Temperaturen ausgehärtet werden.

10 Bei den Prepregs befindet sich das Bindemittel im sogenannten B-Zustand, das heißt, es wurde bis zu einem gewissen Grade angehärtet. Es ist daher fest, aber noch weitgehend in Lösungsmitteln löslich und auch schmelzbar.

15 Zur Erzielung dieses Zustandes werden an das Härtungsmittel besondere Anforderungen gestellt:

Es soll bei möglichst geringem Energieaufwand (Temperatur, Zeit) die Erzielung des B-Zustandes ermöglichen, nach Ab-
20 kühlung auf Raumtemperatur diesen Zustand jedoch ohne weitere Veränderung über einen langen Zeitraum erhalten.

Die Aushärtung soll wiederum schnell und vollständig bei möglichst niederen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit und
25 ohne große Exothermie erfolgen.

Hierbei müssen die Endprodukte natürlich die geforderten physikalischen und mechanischen Anforderungen der Praxis erfüllen.

30

In Richtung auf höhere thermische Beständigkeit entwickelte Härtungsmittel weisen den Nachteil auf, daß die Wärmestand-

...

- 3 -

festigkeit mit zunehmender Lagerzeit zum Teil deutlich absinkt.

Mit Dicyandiamid gehärtete Epoxidharze sind zwar weitgehend
5 lagerstabil, jedoch ist die thermische Beständigkeit dieser
Produkte nach heutigen Gesichtspunkten verbesserungsbedürftig.

Das vorteilhafte Lagerungsverhalten ist auf die bei
10 Raumtemperatur weitgehende Unlöslichkeit des Dicyandiamids
in den üblichen Epoxidharzen zurückzuführen.

Bei Einsatz von festem kristallinen Dicyandiamid werden in
den gehärteten Substraten Inhomogenitäten festgestellt,
15 welche auf nicht gelösten und nicht umgesetzten Partikeln
beruhen.

Bei Verwendung von Dicyandiamidlösungen können zwar homogene
Substrate hergestellt werden, jedoch bringt die Ver-
20 wendung von Lösungsmitteln andere Probleme mit sich.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Dicyandiamids müssen
größere Mengen an toxisch bedenklichen Lösungsmittel
verwendet werden, welche die Tränkviskosität so beein-
25 flussen, daß der Bindemittelgehalt auf den Verstärkungs-
materialien nicht beliebig gewählt werden kann.

Da diese Lösungsmittel bei der Härtung nicht vollständig
entfernt werden können, besteht bei einer thermischen Be-
30 lastung der Bauteile in den jeweiligen Geräten weiterhin
die Gefahr, daß die Lösungsmittel vor Ort unkontrolliert an
die Umgebungsluft abgegeben werden.

...

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese Nachteile zu überwinden und ein Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Trägermaterialien zu finden, welche in der Elektrotechnik, insbesondere der Elektronik und Mikroelektronik zur Herstellung von Platinen (PCB) mit verbesserter thermischer Beständigkeit verwendet werden können, wobei auf die Mitverwendung von Beschleunigern verzichtet werden kann.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Mitverwendung einer härtbaren Mischung aus Epoxidharzen und latenten aminischen Härtungsmitteln auf Basis von Imidazol-Acrylnitril-Reaktionsprodukten.

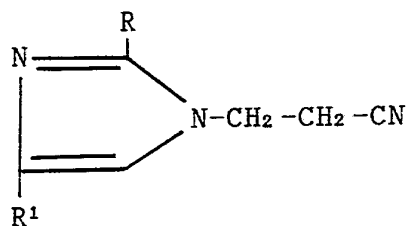
15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Trägermaterialien für den Elektrosektor durch Überführung von mit Bindemittel imprägnierten Verstärkungsmaterialien in erster Stufe durch Anwendung von Temperatur in den B-Zustand und endgültiger Aushärtung bei
20 erhöhter Temperatur und gegebenenfalls Druck, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Bindemittel härtbare Mischungen aus

a) Epoxidharzen und

25

b) mindestens einem der Härtungsmittel der allgemeinen Formel (I)

30



(I)

35

...

worin R und R¹, unabhängig voneinander H oder ein kurz-
kettiger Alkylrest mit 1 - 3 C-Atomen oder ein Phenyl-
rest sein können,

5

und gegebenenfalls

c) üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, Pigmenten, Füllstof-
fen, Stabilisatoren, Lösungsmitteln.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Härtungsmittel gemäß b) Verbindungen der
allgemeinen Formel I mit R = -CH₂-CH₃ und R¹ = CH₃; R = CH₃
und R¹ = H; R = Phenylrest und R¹ = H mitverwendet werden.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Härtungsmittel gemäß b) in Mengen von 1
bis 20 g, insbesondere 4 bis 10 g, bezogen auf 100 g
Epoxidharz, mitverwendet werden.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Epoxidharze gemäß Anspruch 1 Glyci-
dylether auf Basis von Bisphenol A, Bisphenol F und Novo-
laken mit Epoxidwerten von 0,18 - 0,6, insbesondere 0,39 -
25 0,55, mitverwendet werden. Vorzugsweise werden handelsübli-
che halogenierte, insbesondere bromierte Epoxidharze auf
Basis der oben angegebenen Rohstoffe verwendet.

Die Herstellung der faserverstärkten Basismaterialien für
30 Leiterplatten erfolgt wegen der zum Teil recht hohen Visko-
sität der eingesetzten Epoxidharze überwiegend im Zweistu-
fenverfahren, denn nur bei den Lösungsmittel enthaltenden
Systemen kann die Viskosität des Bindemittelsystems durch

...

die Menge an Lösungsmitteln in weiten Bereichen variiert werden.

Bei diesem Verfahren werden aus den Verstärkungsmaterialien
5 und der härtbaren Mischung zunächst sogenannte Prepregs hergestellt, die dann in einem zeitlich getrennten 2. Verfahrensschritt zu Fertigteilen weiterverarbeitet werden.

Die Herstellung der Prepregs erfolgt normalerweise in einem
10 kontinuierlichen Prozeß, in dem die Verstärkungsmaterialien durch ein Imprägnierbad des einzusetzenden Harz-Härter-Gemisches geleitet werden. Die Steuerung der auf einer bestimmten Trägermaterialbahn aufzubringenden Imprägniermittelmengen erfolgt dabei außer über die Viskosität des Im-
15 prägniermittels über nachgeschaltete Abquetschwalzen.

Bei diesen lösungsmittelhaltigen Systemen wird nach dem Imprägnierprozeß durch Wärmezufuhr das in der Imprägnierlösung enthaltene Lösungsmittel verdampft und gleichzeitig
20 das Harzsystem vom A- in den B-Zustand überführt. Aus den mit flüssigem bis stark klebrigem Imprägniermittel getränkten Verstärkungsmaterialien wird je nach Verfahrensbedingungen und verwendetem Harzsystem ein schwach klebriger bis fast trockener Prepreg erhalten. Bei diesem Verfahrensschritt ist es wichtig, daß einerseits das Lösungsmittel
25 der Imprägniermischung vollständig entzogen wird, andererseits aber der für die Prepreg-Härtung im 2. Verfahrensschritt notwendige latente Härter noch nicht anspringt, um ein ungewolltes Ausreagieren der imprägnierten Verstär-
30 kungsmaterialien zu verhindern.

Die so erhaltenen Prepregs lassen sich als Rollen zwischenlagern und transportieren, ehe sie dem jeweiligen Anwen-

...

dungsfall entsprechend zurechtgeschnitten und in Bauteildicke übereinander geschichtet werden. Durch gleichzeitige Druck- und Temperatureinwirkung wird der Prepregstapel zu einem hochfesten Formteil ausgehärtet, wobei die noch niedermolekularen, fließfähigen Harze in den hochmolekularen C-Zustand des Duromers übergehen.

Beim Zweistufenverfahren ist ein wesentliches Kriterium eine möglichst lange Lagerstabilität der Prepregs. Dabei werden Lagerungstemperaturen unterhalb der Raumtemperatur immer weniger akzeptiert.

Lange Lagerstabilität beinhaltet nicht nur die Überführung aus dem B-Zustand in das gehärtete Endprodukt, sondern schließt vor allem auch die Forderung ein, daß die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Endproduktes - insbesondere die Wärmestandfestigkeit - unverändert auf einem hohen Niveau erhalten bleiben.

Von Bedeutung ist weiterhin, daß je nach Herstellungsverfahren der Prepregs die Materialviskosität der gebrauchsfertigen härtbaren Mischung über einen möglichst langen Zeitraum weitgehend unverändert bleibt. Speziell bei Verwendung eines großvolumigen Tränkbades ist dies für die Erzielung eines konstanten Harzauftrages und eines gleichbleibenden B-Zustandes erforderlich, da zum einen die Bedingungen der Produktion nicht laufend den sich ändernden Verhältnissen in der härtbaren Mischung angepaßt werden können und zum anderen dadurch auch die physikalischen Eigenschaften des ausgehärteten Endproduktes negativ beeinflußt werden.

Angestrebt wird in der Praxis eine härtbare Mischung, welche im Imprägnierbad auch über längere Zeit viskositäts-

...

mäßig konstant bleibt, bei geringen Temperaturen in kurzer Zeit zum B-Zustand reagiert und dann als Prepreg bei Raumtemperatur ohne chemische Veränderungen lange gelagert werden kann.

5

Die nachfolgende Prepreg-Aushärtung soll bei möglichst tiefen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit erfolgen, das Temperaturmaximum der exothermen Reaktion auch bei größeren Schichtdicken auf einem niedrigen Niveau verbleiben und das physikalische Eigenschaftsniveau der Endprodukte den Erfordernissen der Praxis angepaßt sein.

10

Das in härtbaren Mischungen auf Basis von Epoxidharzen seit langem als Härter verwendete Dicyandiamid wird zur Erzielung der angestrebten Eigenschaften in der Regel mit Co-Härtungsmitteln und/oder Beschleunigern kombiniert, um die sonst erforderlichen hohen Härtungstemperaturen zu senken. Aus der Literatur sind auf diesem Gebiet daher eine Vielzahl von Vorschlägen bekannt geworden.

20

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Härtungsmittel sind in allen gängigen, auch leicht flüchtigen und physiologisch unbedenklichen Lösungsmitteln in ausreichender Menge löslich und härten ohne zusätzliche Mitverwendung von Beschleunigern bei niedrigen Temperaturen.

25

Als erfindungsgemäß mitverwendbare Lösungsmittel kommen die auf diesem Gebiet gebräuchlichen Lösungsmittel wie Ketone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und Glykolether infrage. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Ketone wie Methylethylketon.

30

...

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wirken als alleinige Härtungsmittel, so daß auf die mögliche Mitverwendung üblicher Beschleuniger verzichtet werden kann.

5

Die Menge an Härtungsmitteln kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Sie wird bestimmt durch den beabsichtigten Anwendungszweck und die gegebenenfalls dadurch vorgegebenen Härtungsbedingungen. Erfindungsgemäß werden Mengen im
10 Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Epoxidverbindung, angewandt.

Falls gewünscht, können zur Modifizierung der Eigenschaften der Endprodukte übliche aminische Härtungsmittel mitverwen-
15 det werden.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Epoxidharze sind Glycidylester und -ether mit zwei oder mehr Epoxidgruppen pro Molekül wie vorzugsweise die Glycidylether auf Basis von
20 ein- oder mehrwertigen Phenolen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Glycidylether von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) mit Epoxidwerten von 0,18 - 0,6, insbesondere die bei Raumtemperatur halbfesten hochviskosen bis mittelviskosen Verbindungen mit Epoxidwerten um 0,39 bis 0,55.
25 Daneben haben sich auch die Glycidylether auf Basis von Bisphenol F und die Novolake als vorteilhaft erwiesen. Diese Verbindungen werden erfindungsgemäß bevorzugt in Form ihrer halogenierten, insbesondere ihrer bromierten Derivate, eingesetzt, wobei der Gehalt an Halogenen zwischen
30 10 - 30 Gew-%, vorzugsweise zwischen 15 - 25 Gew.-%, liegt.

Zur Modifizierung der Eigenschaften des Endprodukts können neben anderen Epoxidharzen auch Modifizierungs- oder Hilfs-

...

stoffe mitverwendet werden wie Phenolharze, Melaminharze, Silikonharze, unterschiedlich viskose Harze oder Verdünnungsmittel. Bevorzugt werden aber Lösungsmittel wie Methylethylketon, Methylglykol, Propylenglykolmonomethyl-
5 ether oder deren Mischungen eingesetzt.

Zur Herstellung der Prepregs werden organische und anorganische Fasern, Vliese und Gewebe, insbesondere aber Glas, mitverwendet.

10

Die Herstellung der lösungsmittelhaltigen Prepregs geschieht nach der an sich bekannten Methode, bei der die Trägermaterialien in einem Imprägnierbad mit der reaktiven Harzmischung getränkt und nach dem Abquetschen der über-
15 schüssigen Harzmenge kontinuierlich unter Energiezufuhr (meist Wärme) bei gleichzeitigem Entzug des Lösungsmittels, vom A- in den B-Zustand überführt werden. Je nach gewünschter Prepreg-Konsistenz (klebrig bis fest) werden diese anschließend beidseitig mit einer Trennfolie versehen
20 und für die Lagerung und den Transport aufgerollt. Die Weiterverarbeitung erfolgt durch Zuschneiden und Zusammenlegen der einzelnen Prepreg-Lagen zu einem Stapel, aus dem durch formgebende Maßnahmen unter gleichzeitiger Wärmezufuhr ein hochvernetztes Werkstück entsteht.

25



...

Herstellung einer Prepreg-Reaktionsmischung

Bei Raumtemperatur werden 133,3 g einer 75 %igen Methyl-
5 ethylketon (MEK)-Epoxidharzlösung mit den angegebenen Men-
gen einer 50 %igen Lösung des Härtungsmittels in MEK abge-
mischt und zur Prepregherstellung eingesetzt. Als Epoxid-
harz wurde ein Harz auf Basis eines Novolaks mit einem
Epoxidwert von 0,18 und einem Bromgehalt von 19,5 Gew.-%
10 eingesetzt.

Die Herstellung der Prepregs im Labormaßstab erfolgt durch
Aufstreichen der Imprägnierlösung auf ein ca. 0,1 m² großes
Glasfilamentgewebe in Atlasbindung (296 g/m²), welches nach
15 der Imprägnierung 2 min bei 120 °C im Umluftofen thermisch
behandelt wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und
dem Übergang des Harzsystems vom A- in den B-Zustand resul-
tieren flexible, leicht klebende Prepregs, die auch nach
mehrwöchiger Lagerung zwischen Polyethylen-Folien bei Raum-
20 temperatur noch zu hochfesten Formteilen weiterverarbeitbar
sind.

Beim Verpressen zeigt das Bindemittel ein gutes Fließver-
halten und die 60 min bei 150 °C gehärteten Endprodukte
25 zeigen keinerlei Mängel bezüglich der Haftung der einzelnen
Prepreglagen aufeinander.

Die Probekörper zu den nachfolgend aufgeführten Beispielen
wurden entsprechend dieser Verfahrensweise hergestellt und
30 nach DIN 53 445 (Torsionsschwingversuch) geprüft.

...

Herstellung der erfindungsgemäß mitverwendeten Härtungs-
mittel und ihre Abprüfung

5 (1) Umsetzungsprodukt von 2-Methyl-imidazol mit Acrylnitril

4.100 g (50 mol) 2-Methyl-imidazol (flüssig) werden
vorgelegt und auf 60 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur
werden langsam, so daß die Reaktionstemperatur ohne
10 zusätzliche Kühlung zwischen 60 - 70 °C gehalten werden
kann, 2.650 g (50 mol) Acrylnitril kontinuierlich
zugegeben.

Man läßt 2 h bei 70 °C nachreagieren. Das erhaltene
15 Reaktionsprodukt hat folgende Kennzahlen:

Aminzahl: 425
Viskosität 25 °C ¹⁾: 100 mPa.s

20 ¹⁾ gemessen mit einem Rotationsviskosimeter (Rotovisko) der
Firma Haake, Berlin, Becher und Spindel MVI nach Angaben
des Geräteherstellers.

Überprüfung der Wärmestandfestigkeit:

25 g Harzlösung	Lagerung Tage	Tg in °C
10	1	145
	28	145
30 20	1	144
	28	143

...

(2) Umsetzungsprodukt aus 2-Ethyl-4-methyl-imidazol (EMI)
und Acrylnitril

- 5 Entsprechend Beispiel 1 wurden 5.500 g (50 mol) EMI und 2.650 (50 mol) Acrylnitril umgesetzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt hat folgende Kennzahlen:

	Aminzahl:	364
10	Viskosität 25 °C:	130 mPa.s:

Überprüfung der Wärmestandfestigkeit:

	g Harzlösung	Lagerung Tage	Tg in °C
15	10	1	136
		28	136
		70	131
20	20	1	130
		28	129
		70	129

(3) Umsetzungsprodukt aus 2-Phenyl-imidazol und Acrylnitril

- 25 7.200 g (50 mol) 2-Phenylimidazol und 2.650 g (50 mol) Acrylnitril werden analog Beispiel 1 umgesetzt.

Das Reaktionsprodukt hat die folgenden Kennzahlen:

30	Aminzahl:	284
	Viskosität 25 °C:	140 mPa.s

...

(4) Umsetzungsprodukt aus Imidazol und Acrylnitril

3.400 g (50 mol) Imidazol und 2.650 g (50 mol) Acrylnitril werden analog Beispiel 1 umgesetzt.

5

Das Reaktionsprodukt hat die folgenden Kennzahlen:

Aminzahl:	514
Viskosität 25 °C:	40 mPa.s

10

Vergleichsversuche

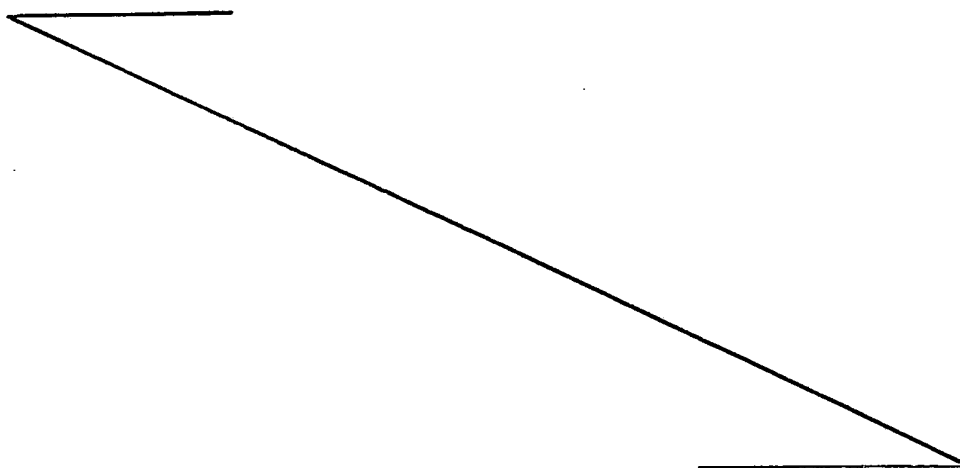
Wärmebeständigkeit N-Methyl-imidazol ¹⁾

15

Dicyandiamid ²⁾

¹⁾ Handelsübliches Produkt der Firma BASF

²⁾ Handelsübliches Produkt der Firma SKW Trostberg AG



...

Patentansprüche

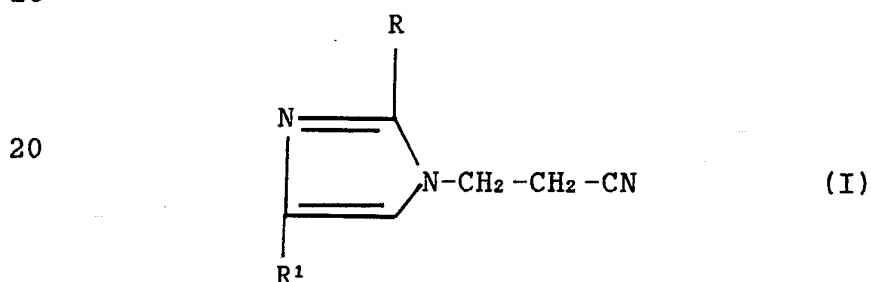
1. Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Trägerma-
 terialien für den Elektrosektor durch Überführung von
 mit Bindemittel imprägnierten Verstärkungsmaterialien in
 erster Stufe durch Anwendung von Druck und Temperatur in
 den B-Zustand und endgültiger Aushärtung bei erhöhter
 Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel
 härtbare Mischungen aus

10

a) Epoxidharzen und

b) mindestens einem der Härtungsmittel der allgemeinen
 Formel (I)

15



25

worin R und R¹ unabhängig voneinander H oder ein
 kurzkettiger Alkylrest mit 1 - 3 C-Atomen oder ein
 Phenylrest sein können,

30 und gegebenenfalls

c) üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, Pigmenten, Füll-
 stoffen, Stabilisatoren, Lösungsmitteln.

- 35 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 als Härtungsmittel gemäß b) Verbindungen der allgemeinen

...

Formel I mit $R = -CH_2-CH_3$ und $R^1 = CH_3$; $R = CH_3$ und $R^1 = H$; $R = \text{Phenylrest}$ und $R^1 = H$, mitverwendet werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
5 die Härtungsmittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2 in Mengen von 1 g bis 20 g, bezogen auf 100 g Epoxidharz, mitverwendet werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 als Epoxidharze Glycidylether auf Basis von Bisphenol A, Bisphenol F und Novolaken mit Epoxidwerten von 0,18 - 0,6 mitverwendet werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
15 die Epoxidharze Halogengehalte von 10 - 30 Gew.-% aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 91/02475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ H05K1/03; C08J5/24

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ H05K ; C08J ; C08G

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR,A,2 224 515 (MITSUBISHI CHEMICAL IND. LTD) 31 October 1974 see page 1, line 1 - line 10 see page 3, line 20 - line 27 see page 4, line 27 - line 35 see page 5, line 26 - line 31 see page 7, line 1 - page 8, line 14	1
A	-----	3
Y	US,A,4 452 847 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CO.) 5 June 1984 see column 4, line 28 - line 45	1
A	-----	1-5
A	EP,A,0 397 976 (RUTGERSWERKE AG) 22 November 1990 see page 2, line 42 - page 3, line 37	1
A	EP,A,0 303 098 (DANUTEC GMBH) 15 February 1989 see column 3, line 12 - line 17 see example 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 1992 (23.03.92)

Date of mailing of the international search report

10 April 1992 (10.04.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9102475
SA 54320**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 23/03/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2224515	31-10-74	JP-C- 972018	27-09-79
		JP-A- 49127200	05-12-74
		JP-B- 54004079	01-03-79
		JP-C- 827369	31-08-76
		JP-A- 50008899	29-01-75
		JP-B- 51000159	06-01-76
		JP-C- 837105	15-12-76
		JP-A- 50035297	03-04-75
		JP-B- 51009000	23-03-76
		CA-A- 1013627	12-07-77
		CH-A- 598300	28-04-78
		DE-A, B 2417369	17-10-74
		GB-A- 1434889	05-05-76
		NL-A- 7404517	11-10-74
		US-A- 3983289	28-09-76
US-A-4452847	05-06-84	None	
EP-A-0397976	22-11-90	DE-A- 3915823	22-11-90
		JP-A- 2310042	25-12-90
		US-A- 5075155	24-12-91
EP-A-0303098	15-02-89	DE-A- 3727185	23-02-89
		JP-A- 1080508	27-03-89
		US-A- 4886684	12-12-89

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

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

Int.Kl. 5 H05K1/03; C08J5/24

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5

H05K ; C08J ; C08G

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN** ⁹

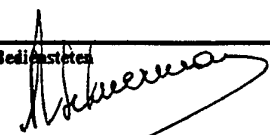
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	FR,A,2 224 515 (MITSUBISHI CHEMICAL IND. LTD) 31. Oktober 1974 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 10 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 27 siehe Seite 4, Zeile 27 - Zeile 35 siehe Seite 5, Zeile 26 - Zeile 31 siehe Seite 7, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 14	1
A	---	3
Y	US,A,4 452 847 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CO.) 5. Juni 1984 siehe Spalte 4, Zeile 28 - Zeile 45	1
A	---	1-5
	EP,A,0 397 976 (RUTGERSWERKE AG) 22. November 1990 siehe Seite 2, Zeile 42 - Seite 3, Zeile 37 ---	
	--- -/--	

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

- "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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. MAERZ 1992	10. 04. 92
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten SCHUERMANS N. 

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 303 098 (DANUTEC GMBH) 15. Februar 1989 siehe Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 17 siehe Beispiel 1 ---	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9102475
SA 54320

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23/03/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2224515	31-10-74	JP-C- 972018	27-09-79
		JP-A- 49127200	05-12-74
		JP-B- 54004079	01-03-79
		JP-C- 827369	31-08-76
		JP-A- 50008899	29-01-75
		JP-B- 51000159	06-01-76
		JP-C- 837105	15-12-76
		JP-A- 50035297	03-04-75
		JP-B- 51009000	23-03-76
		CA-A- 1013627	12-07-77
		CH-A- 598300	28-04-78
		DE-A, B 2417369	17-10-74
		GB-A- 1434889	05-05-76
		NL-A- 7404517	11-10-74
		US-A- 3983289	28-09-76

US-A-4452847	05-06-84	Keine	

EP-A-0397976	22-11-90	DE-A- 3915823	22-11-90
		JP-A- 2310042	25-12-90
		US-A- 5075155	24-12-91

EP-A-0303098	15-02-89	DE-A- 3727185	23-02-89
		JP-A- 1080508	27-03-89
		US-A- 4886684	12-12-89

EPO FORM P0473