

(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
3. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/077059 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 59/50, (72) Erfinder; und
C08L 63/10, C08J 5/24 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRUNDKE, Ulrich
[DE/DE]; Bronkhorststrasse 52, 47137 Duisburg (DE).
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01776 KALLA, Volker [DE/DE]; Knappenstrasse 89, 47167
Duisburg (DE). LIEBETANZ, Klaus-Peter [DE/DE];
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 2002 (20.02.2002) (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.
(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch NL, PT, SE, TR).
(30) Angaben zur Priorität: 101 13 940.3 22. März 2001 (22.03.2001) DE
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAKELITE AG [DE/DE]; Gennaer Strasse 2-4,
58642 Iserlohn-Letmathe (DE).

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF REINFORCING OR LAMINATING MATERIALS TREATED WITH RESIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIT HARZ BEHANDELTEN VERSTÄRKUNGS- ODER KASCHIERMATERIALIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of reinforcing or laminating materials treated with resin, by impregnating or coating reinforcing or laminating materials with a binding agent mixture, containing epoxide groups and ethylenic unsaturated groups. Said binding agent contains partial esters of di- and/or poly-epoxide compounds with one or several ethylenic unsaturated carboxylic acids and glycidyl acrylate and/or methacrylate and hardening catalysts and/or agents of the photo-polymerisation and setting of the epoxide groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Harz behandeltem Verstärkungs- oder Kaschiermaterial durch Imprägnieren oder Beschichten von Verstärkungs- oder Kaschiermaterial mit einem Bindemittelgemisch, das Epoxidgruppen und ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält, bei dem das Bindemittel Partialester von Di- und/oder Polyepoxidverbindungen mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Glycidylacrylat- und/oder methacrylat sowie Härtungskatalysatoren und/oder -mittel zur Photopolymerisation und zur Härtung der Epoxidgruppen enthält.

WO 02/077059 A1

Verfahren zur Herstellung von mit Harz behandelten Verstärkungs- oder Kaschiermaterialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verstärkungs- oder Kaschiermaterialien, insbesondere von flächigen Gebilden, die mit einem Reaktionsharz getränkt oder beschichtet sind, wobei das Reaktionsharz zwar bei Raumtemperatur klebfrei aber noch nicht ausgehärtet ist. Derartige flächige Gebilde sind z.B. Prepregs oder beschichtete Folien, insbesondere beschichtete Metallfolien, die zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, insbesondere zur Herstellung von metallbeschichteten oder unbeschichteten Elektrolaminaten verwendet werden.

Aufgrund seiner guten chemischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften werden als Reaktionsharze für diese flächigen Gebilde Epoxidharze bevorzugt.

Gemäß dem Stand der Technik (vergl. Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", 2. Auflage (1988), s. 387 ff) werden flächige Trägermaterialien mit duroplastischem Harz imprägniert oder beschichtet, getrocknet und vorgehärtet. Diese sog. Prepregs werden zu gleich großen Stücken geschnitten, gestapelt und zwischen Stahlblechen oder in Formen

unter Erhitzen gepreßt. Die Applikation des Harzes erfolgt dabei jeweils als Lösung in einem organischen Lösemittel, das nach der Imprägnierung abdampfen muß. Außerdem ist die Einstellung des vorgehärteten Zustandes (B-Zustandes) des Harzes schwierig.

Aus EP-A 0 142 463 ist ein Verfahren zur Herstellung von Prepregs bekannt, gemäß dem ein Verstärkungsmaterial mit einer flüssigen Mischung imprägniert wird, die ein Epoxidharz, eine photopolymerisierbare Verbindung, einen hitzeaktivierbaren Härter für das Epoxidharz und einen Photopolymerisationskatalysator für die photopolymerisierbare Verbindung enthält. Nach der Imprägnierung wird das Gebilde belichtet und dabei die photopolymerisierbare Verbindung polymerisiert. Dadurch entsteht ein im wesentlichen klebfreies Prepreg, dessen Epoxidharzgruppen zu einem späteren Zeitpunkt thermisch gehärtet werden können, und das somit die Herstellung von Verbundwerkstoffen aus diesen Prepregs ermöglicht.

Das Verfahren arbeitet lösemittelfrei und der B-Zustand wird gezielt durch die Photopolymerisation angesteuert. Jedoch haben die so hergestellten Verbundwerkstoffe den Nachteil, daß die mechanischen Festigkeiten, insbesondere die interlaminaire Scherfestigkeit für hochwertige Anwendungen nicht ausreichend sind.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein lösemittelfreies Verfahren zur Herstellung von mit Harz behandeltem Verstärkungs- oder Kaschiermaterial, insbesondere zur Herstellung von mit Hilfe eines Reaktionsharzes imprägnierten oder beschichteten flächigen Gebilden, wie z.B. Prepregs oder harzbeschichteten Metallfolien bereitzustellen, wobei sich der B-Zustand des Harzes in einfacher Weise gezielt und reproduzierbar einstellen läßt, das Harzsystem im B-Zustand lagerstabil ist und die durch Heiß-Verpressen der flächigen Gebilde miteinander hergestellten Verbundwerkstoffe gute elektrische Eigenschaften, hohe mechanische Festigkeiten und eine gute Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von mit Harz behandeltem Verstärkungs- und Kaschiermaterial, insbesondere von Prepregs, kaschierten Metallfolien oder von mit Harz behandelten Rovings und Strängen, durch die gemäß diesem Verfahren hergestellten Prepregs, kaschierten Metallfolien oder mit Harz behandelten Rovings und Strängen gemäß der Ansprüche 6 bis

8, sowie gemäß Anspruch 9 durch ein Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen durch Heißhärtung von Formteilen, die aus erfindungsgemäß mit Harz behandeltem Verstärkungs- und Kaschiermaterial hergestellt werden.

Es wurde gefunden, daß dieses Ziel erreicht wird, wenn für die Herstellung von mit Harz behandeltem Verstärkungs- oder Kaschiermaterial ein Harzsystem verwendet wird, das Partialester von Di- und/oder Polyepoxidverbindungen mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Glycidylacrylat- und/oder -methacrylat sowie Härtungskatalysatoren und/oder -mittel zur Photopolymerisation und zur Härtung der Epoxidgruppen enthält. Werden mit einem derartigen Harzsystem imprägnierte oder beschichtete flächige Gebilde mit sichtbarem Licht oder, bevorzugt, mit UV-Licht bestrahlt, so polymerisieren die ethylenisch ungesättigten Gruppen. Das Harzsystem geht exakt reproduzierbar in den thermoplastischen B-Zustand über und ist in diesem Zustand lagerstabil, bis es über die Anspringtemperatur der Härtungsreaktion der Epoxidgruppen erhitzt ist. Durch Auswahl bestimmter Härtungskatalysatoren läßt sich diese Anspringtemperatur in einem weiten Temperaturbereich variieren. Oberhalb dieser Anspringtemperatur härten die Epoxidgruppen und das Harzsystem wird unerschmelzbar. Werden mit diesem Harzsystem hergestellte flächige Gebilde oberhalb dieser Anspringtemperatur miteinander verpresst, so verbinden sie sich zu Verbundwerkstoffen mit guten elektrischen Eigenschaften, hohen mechanischen Festigkeiten und guter Chemikalienbeständigkeit.

Partialester von Di- und/oder Polyepoxidverbindungen mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind an sich bekannte Umsetzungsprodukte aus Epoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen im Molekül mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Säure.

Beispiele für derartige Säuren sind Acryl-, Methacryl-, Zimt- oder Furfurylacrylsäure.

Bei dieser an sich bekannten Umsetzung wird das Mengenverhältnis von Epoxidgruppen zu ethylenisch ungesättigter Säure so gewählt, daß der entstehende Partialester in der Regel mindestens eine Epoxid- und eine ethylenisch ungesättigte Gruppe im Molekül enthält.

So werden z.B. Diepoxidverbindungen mit 40 bis 50% der den Epoxidgruppen äquivalenten Menge an ethylenisch ungesättigter Säure umgesetzt. Bei

Polyepoxidverbindungen liegt das Molverhältnis Epoxidgruppen zu ethylenisch ungesättigter Säure im Bereich von 2 : 0,5 bis 2 : 1,5.

Als Epoxidharzkomponente für diese Umsetzung können alle Epoxidverbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen im Molekül eingesetzt werden und zwar sowohl Polyglycidylether als auch Polyglycidylester von aliphatischen und aromatischen Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden Polyepoxidverbindungen auf der Basis von Phenol- bzw. Kresol-Novolaken und bei Raumtemperatur flüssige Polyphenol-Glycidylether, z. B. die Reaktionsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A oder Bisphenol F. Derartige Epoxidharze haben ein Epoxid-Äquivalent von 160 - >700. Weiterhin bevorzugt sind monomere aromatische oder aliphatische Di- und Triepoxidverbindungen. Beispiele sind Butandien-, Dimethylpentadien-, Limonen-, Divinylbenzol- oder Vinylcyclohexen-dioxid, Diglycidylether sowie Diglycidylether von aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen oder Aminen, insbesondere Diglycidylether des Ethylenglykols, Diethylenglykols, der Propandiole, Butandiole, Hexandiole, des Resorcins oder Anilins sowie Triglycidylether des Glycerins oder Trimethylolpropan.

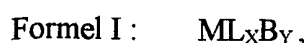
Zur Viskositätsniedrigung werden den Partialestern von Di- und/oder Polyepoxidverbindungen 2,5 bis 25 Gew.% Glycidylacrylat und/oder -methacrylat zugemischt werden. Die bevorzugte Menge liegt im Bereich von 5 - 20 Gew.% Glycidylacrylat und/oder -methacrylat, bezogen auf die Menge der Partialester. Es ist dabei überraschend, daß die äußerst reaktiven Monomere Glycidylacrylat und -methacrylat weder bei der Photopolymerisation noch bei der thermischen Härtung der Epoxidgruppen zu unkontrollierten Reaktionen oder zu unerwünschten hohen Erhitzungen der polymerisierenden Harzgemische führen.

Das zu behandelnde Verstärkungs- oder Kaschiermaterial sind entweder gewobenes oder ungewobenes flächiges Fasermaterial oder unidirektionale, endlose oder geschnittene Fasern oder Stränge sowie Folien, insbesondere Metallfolien. Das Fasermaterial kann aus natürlichen oder synthetischen Fasern, besonders Cellulose-, Glas-, Bor-, Stahl-, Siliciumcarbid-, Kohlenstoff- oder aromatischen Polyamidfasern bestehen. Bevorzugt als Verstärkungsmaterial sind Glasfasern in Form von Geweben, Wirrfaservliesen, Rovings oder Strängen.

Zur Photopolymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen werden in den erfindungsgemäß verwendeten Harzmischungen an sich (z.B. aus DE-A 27 06 638) bekannte Photopolymerisationskatalysatoren eingesetzt und zwar sowohl solche, die bei Bestrahlung in einen angeregten Zustand übergehen, und die die Polymerisation initiierenden Radikale bilden (Photoinitiatoren), als auch solche, die ihre durch Bestrahlung erhaltene Anregungsenergie direkt auf die ethylenisch ungesättigten Gruppen übertragen und so zur Photopolymerisation führen (Photosensibilisatoren). Bevorzugt sind Photoinitiatoren wie z.B. Benzoin, Benzoinether, Benzildimethylketal, Benzophenone, Dithio-bis(benzothiazol), Oxophosphorane und Kombinationen von aromatischen Sulfochloriden mit Disulfiden oder Xanthogenaten. Diese Photopolymerisationskatalysatoren werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Mischung aus Partialestern und Glycidyl(meth)acrylat, eingesetzt.

Für die thermische Härtung der Epoxidgruppen enthält das erfindungsgemäß verwendete Harzgemisch latente Katalysatoren, die bei Raumtemperatur nicht zu einer Vernetzung der Epoxidgruppen führen, aber oberhalb einer Anspringtemperatur rasch eine Härtung bewirken. Beispiele hierfür sind Dicyandiamid, entsprechende Derivate, BF_3 - oder auch BCl_3 -Aminkomplexe, Säureanhydride oder deren Addukte, Imidazole und phenolische Härter sowie Metallkomplekkatalysatoren.

Besonders vorteilhaft sind latente Katalysatoren, die sowohl bei der Vernetzung der ethylenisch ungesättigten Gruppen als Photoinitiatoren als auch bei der thermischen Härtung als Härtungskatalysatoren wirken. Beispiele hierfür sind Verbindungen vom Typ der Michler's Ketone, insbesondere aber Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formeln I bis III:



worin M ein Kation eines komplexbildenden Metalls

SR ein organischer oder anorganischer Säurerest

- L ein chelatbildender Ligand
B eine Lewis-Base
PHal ein Ion eines Pseudohalogenids
N eine Stickstoffbase
x eine Zahl im Bereich von 1 bis 8
y eine Zahl im Bereich von 1 bis 5
z eine Zahl im Bereich von 7 bis 8
m eine Zahl im Bereich von 2 bis 3
n eine Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeuten.

Die genannten Komplexe sind als Härtungskatalysatoren für die Härtung von Epoxidharzen bekannt, wobei die Komplexe der Formeln ML_xB_y und $M[SR]_xB_z$ erstmals in WO 91/13925 beschrieben sind, und die Komplexe der Formel $M(PHal)_m(N)_n$ aus der deutschen Anmeldung 198 48 329.5 bekannt sind. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie im Gemisch mit Epoxidharzen eine sehr gute Lagerstabilität bei Raumtemperatur gewährleisten, eine niedrige Anspringtemperatur haben und die entsprechend gehärteten Epoxidharze gute mechanische, chemische und elektrische Eigenschaften und einen hohen T_g -Wert haben.

Es wurde nun gefunden, daß diese Metallkomplexverbindungen im erfindungsgemäß eingesetzten Harzsystem aus Partialestern von Di- und/oder Polyepoxidverbindungen mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Glycidylacrylat- und/oder -methacrylat bei Bestrahlung mit UV-Licht auch die Photopolymerisation der ethylenisch ungesättigten Gruppen katalysieren. Überraschenderweise aber ist diese Polymerisationsreaktion auf die ethylenisch ungesättigten Gruppen beschränkt und führt nicht zur Härtung der Epoxidgruppen, so daß sich nach der UV-Bestrahlung das erfindungsgemäß eingesetzte Harzsystem in einem lagerstabilen B-Zustand befindet. Die Härtung der Epoxidgruppen erfolgt erst zu dem gewünschten Zeitpunkt bei der thermischen Behandlung der mit dem Harzsystem behandelten Verstärkungs- oder Kaschiermaterialien.

Die Metallkomplexverbindungen werden eingesetzt in einer Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Harzsystem.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittelgemische können weitere, an sich übliche Zusätze wie Füll- und Zusatzstoffe enthalten, insbesondere dann, wenn sie nicht in Imprägnierverfahren eingesetzt werden, sondern, wie z.B. bei der Behandlung von Kaschiermaterial aufgespachtelt, -gerakelt oder -gewalzt werden.

Zur Herstellung von Prepregs oder von imprägnierten Strängen oder Rovings werden die erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittelgemische in üblichen Imprägnierverfahren wie Tauchen oder Sprühen verwendet. Für diese Zwecke wird die Viskosität der Bindemittelgemische auf eine Gebrauchsviskosität im Bereich von bis mPas eingestellt. Dies erfolgt ohne Zusatz von Lösemitteln lediglich durch Variation der Art und Zusammensetzung der einzelnen Komponenten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von mit Harz behandelten Verstärkungs- oder Kaschiermaterial eignet sich zur Herstellung von all jenen Materialien, bei denen ein Verstärkungs- oder Kaschiermaterial mit einem Bindemittelgemisch getränkt, imprägniert oder beschichtet wird, das Bindemittelgemisch anschließend in einen klebfreien, vorgehärteten aber noch thermoplastischen Zustand (B-Zustand) übergeführt und die so hergestellten Zwischenprodukte (Formteile) nach Applikation miteinander oder mit anderen Materialien gegebenenfalls unter Formgebung und unter Anwendung von Druck thermisch behandelt werden, wobei das Bindemittelgemisch zu einem nicht mehr schmelzbaren Material härtet und dabei ein formstabiler Verbundwerkstoff entsteht.

Insbesondere eignet sich das Verfahren zur Herstellung von Prepregs, zur Herstellung von kaschierten Metallfolien, insbesondere von Kupferfolien sowie von mit Harz behandelten Rovings und Strängen für Wickel- und Pultrusions-Verfahren.

Beispiele

Alle Prozentangaben sind Angaben in Gewichtsprozenten.

Beispiel 1 (Partialester auf Basis Bisphenol A)

In einem 4-Halskolben, versehen mit Rührer, Kondensator, Dosiergefaß und Thermometer werden 370 g (1 mol) eines Diglycidylethers auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalent von 185 g (Rütapox® 0164) mit 1g Tetraethylammoniumbromid (Katalysator) und 0,1 g Hydrochinonmonomethylether (Inhibitor) vermischt und auf 80° C erhitzt. Innerhalb 1 h werden 36 g (0,5 mol) Acrylsäure zugegeben und es wird bei 80 – 90°C nachreagiert, bis die Säure vollständig abgebaut ist.

Der erhaltene Partialester zeigt folgende Werte:

Säurezahl:	< 0,5 mg KOG/g
Epoxidäquivalent:	275 g/ Äquiv.
Viskosität (25°C):	50.000 mPa·s

Beispiel 2 (Partialester eines Phenolnovolakepoxidharzes)

Analog zu Beispiel 1 werden 658 g (1 mol) eines Phenolnovolakepoxidharzes mit einem Epoxidäquivalent von 188g (Rütapox® 0300) mit 72 g Acrylsäure (1 mol) unter Verwendung von 2 g Tetraethylammoniumbromid (Katalysator) und 0,2 g Hydrochinonmonomethylether (Inhibitor) umgesetzt. Der erhaltene Partialester zeigt folgende Werte:

Säurezahl:	< 0,5 mg KOG/g
Epoxidäquivalent:	285 g/ Äquiv.
Viskosität (25°C):	31.000 mPa·s

Beispiel 3 (Imprägniermischung 1)

Der Partialester aus Beispiel 1 wird mit 20 % seines Gewichts Glycidylmethacrylat verdünnt. Es wird eine Harzlösung erhalten mit einer Viskosität bei 25 °C von 750 mPa's und einem Epoxidäquivalent von 235 g/Äquiv.

Diese Harzlösung wird mit 1 % Benzildimethylketal (Photoinitiator) und 6 % Dicyandiamid (Härter) homogen vermischt.

Beispiel 4 (Prepregs)

Mit der Imprägniermischung aus Beispiel 3 wird Glasgewebe (Gewebe 181/Interglas 91745) imprägniert. Nach der Imprägnierung werden die Gewebe mit UV-Licht (360 – 400 nm) belichtet und angeliert. Die entstehenden Prepregs sind bei Raumtemperatur klebfrei. Sie härten nicht weiter aus.

Beispiel 5 (Imprägniermischung 2)

Der Partialester aus Beispiel 2 wird mit 35 % seines Gewichts Glycidylmethacrylat verdünnt. Es wird eine Harzlösung erhalten mit einer Viskosität bei 25 °C von 950 mPa's und einem Epoxidäquivalent von 200 g/Äquiv.

Diese Harzlösung wird mit 1 % Benzildimethylketal (Photoinitiator) und 6 % Dicyandiamid (Härter) homogen vermischt.

Beispiel 6 (Prepregs)

Mit der Imprägniermischung aus Beispiel 5 wird Glasgewebe (Gewebe 181/Interglas 91745) imprägniert. Nach der Imprägnierung werden die Gewebe mit UV-Licht (360 – 400

nm) belichtet und angehört. Die entstehenden Prepregs sind bei Raumtemperatur klebfrei. Sie härten nicht weiter aus.

Beispiel 7 (Prepregs; Vergleichsbeispiel)

Ein o-Kresolnovolakepoxidharz (Rütapox® VE 2510) wird mit Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 65 % verdünnt. Diese Lösung hat eine Viskosität (25 °C) von 800 mPa s und ein Epoxidäquivalent von 275 g/Äquiv.

Zu dieser Lösung werden 5 % Dicyandiamid zugegeben und mit der erhaltenen Mischung werden Glasgewebe (Gewebe 181/Interglas 91745) imprägniert. Die imprägnierten Gewebe werden in einem Ofen bei 80°C 30 min lang getrocknet.

Beispiel 8 (Laminatherstellung)

Jeweils 8 Lagen aus Prepregs der Beispiele 4, 6 und 7 werden 60 min lang bei 170 °C miteinander verpreßt und gehärtet. Es werden 2 mm dicke Lamine erhalten. Es werden folgende mechanischen Eigenschaften geprüft: Biegefestigkeit, Elastizitätsmodul (E-Modul), interlaminare Scherfestigkeit (ILS) und die Glasübergangstemperatur (T_g). Die Werte ergeben sich aus Tabelle 1:

Tabelle 1

Prepreg aus	Beispiel 4	Beispiel 6	Beispiel 7
Biegefestigkeit [MPa]	450	480	450
E-Modul [MPa]	18.000	22.000	25.000
ILS [MPa]	35	38	40
T _g (DSC) [°C]	140	160	165

Beispiel 9 (Kaschierfolie)

100 g Imprägniermischung aus Beispiel 3 wird mit 50 g Talkum, 50 g silanisiertem Quarzmehl und 3 g hochdispenser Kieselsäure (Aerosil® 200) zu einer pastösen Kleb-Masse vermischt. Diese Masse wird mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 50 µm auf eine Kupferfolie aufgebracht. Die so beschichtete Folie wird mit UV-Licht (360 – 400 nm) belichtet. Es wird eine lagerstabile, bei Raumtemperatur klebfreie kaschierte Kupferfolie erhalten.

Beispiel 10 (Kaschierfolie)

100 g Imprägniermischung aus Beispiel 5 wird mit 50 g Talkum, 50 g silanisiertem Quarzmehl und 3 g hochdispenser Kieselsäure (Aerosil® 200) zu einer pastösen Kleb-Masse vermischt. Diese Masse wird mit einem Rakel in einer Schichtdicke von 50 µm auf eine Kupferfolie aufgebracht. Die so beschichtete Folie wird mit UV-Licht (360 – 400 nm) belichtet. Es wird eine lagerstabile, bei Raumtemperatur klebfreie kaschierte Kupferfolie erhalten.

Beispiel 11 (Kaschierfolie ; Vergleichsbeispiel)

100 g Imprägniermischung aus Beispiel 7 (o-Kresolnovolakepoxidharz (Rütapox® VE 2510) mit Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von 65 % verdünnt und mit 5 % Dicyandiamid vermischt) wird mit 50 g Talkum, 50 g silanisiertem Quarzmehl und 3 g hochdispenser Kieselsäure (Aerosil® 200) zu einer pastösen Kleb-Masse vermischt. Diese Masse wird mit einem Rakel auf eine Kupferfolie aufgebracht, so daß eine Trockenschichtstärke von 50 µm resultiert. Die so beschichtete Folie wird 30 min bei 80 °C getrocknet.

Beispiel 12 (Klebfestigkeiten)

Zur Prüfung der Klebfestigkeiten werden die kaschierten Kupferfolien aus den Beispielen 9, 10 und 11 mit einem Laminat aus epoxidharzimprägnierten Prepregs (FR4 Basismaterial) 60 min lang bei 170 °C verpreßt. Bestimmt werden danach die Haftfestigkeit im Rollenschälversuch und die Glasübergangstemperatur (T_g). Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 2:

Tabelle 2

Kaschierte Kupferfolie aus	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11
Haftfestigkeit [N/mm ²]	1,0	1,2	0,8
T_g [°C]	140	160	165

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Harz behandeltem Verstärkungs- oder Kaschiermaterial durch Imprägnieren oder Beschichten von Verstärkungs- oder Kaschiermaterial mit einem Bindemittelgemisch, das Epoxidgruppen und ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Partialester von Di- und/oder Polyepoxidverbindungen mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Glycidylacrylat- und/oder -methacrylat sowie Härtungskatalysatoren und/oder -mittel zur Photopolymerisation und zur Härtung der Epoxidgruppen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Härtungskatalysatoren und -mittel Komplexe der allgemeinen Formeln ML_xB_y , $M[SR]_xB_z$ oder $M(PHal)_m(N)_n$,
worin M ein Kation eines komplexbildenden Metalls
SR ein organischer oder anorganischer Säurerest
L ein chelatbildender Ligand
B eine Lewis-Base
PHal ein Ion eines Pseudohalogenids
N eine Stickstoffbase
x eine Zahl im Bereich von 1 bis 8
y eine Zahl im Bereich von 1 bis 5
z eine Zahl im Bereich von 7 bis 8

- m eine Zahl im Bereich von 2 bis 3
n eine Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeuten, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung von Prepregs dient.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung von kaschierten Metallfolien dient.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung von mit Harz behandelten Rovings und Strängen für das Wickel- und das Pultrusions-Verfahren dient.
6. Prepregs, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.
7. Kaschierte Metallfolien, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 4.
8. Mit Harz behandelte Rovings und Stränge für das Wickel- und das Pultrusions-Verfahren, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und 5.
9. Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen durch Heißhärtung von Formteilen, die aus Formteilen von mit Harz behandeltem Verstärkungs- und Kaschiermaterial gemäß der Ansprüche 1 bis 5 hergestellt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/01776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/50 C08L63/10 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)
IPC 7 C08G C08L 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, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 643 103 A (RUETGERSWERKE AG) 15 March 1995 (1995-03-15) claim 1; examples 1,2,5,6 ---	1-9
A	FR 2 341 613 A (CIBA GEIGY AG) 16 September 1977 (1977-09-16) page 2 -page 3 examples 1,4 ---	1-9
A	US 4 359 370 A (DE LA MARE HAROLD E ET AL) 16 November 1982 (1982-11-16) column 5, line 52 -column 6, line 50 examples --- -/--	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

14 June 2002

Date of mailing of the international search report

24/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01776

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 September 1995 (1995-09-29) -& JP 07 126350 A (TOSHIBA CHEM CORP), 16 May 1995 (1995-05-16) abstract -----	1-9
A	WO 91 13925 A (RUETGERSWERKE AG) 19 September 1991 (1991-09-19) claim 1; examples -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/01776

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0643103	A	15-03-1995	DE 4330684 A1	16-03-1995
			AT 181944 T	15-07-1999
			DE 59408460 D1	12-08-1999
			EP 0643103 A1	15-03-1995
			ES 2069511 T1	16-05-1995
			GR 95300014 T1	30-04-1995
			FR 2341613	A
			CA 1082126 A1	22-07-1980
			CH 628362 A5	26-02-1982
			DE 2706549 A1	25-08-1977
			ES 456023 A1	16-05-1978
			FR 2341613 A1	16-09-1977
			IT 1118004 B	24-02-1986
			JP 1413847 C	10-12-1987
			JP 52100574 A	23-08-1977
			JP 62019455 B	28-04-1987
			NL 7701708 A	23-08-1977
			SE 424082 B	28-06-1982
			SE 7701829 A	20-08-1977
			US 4092443 A	30-05-1978
			CA 1085342 A1	09-09-1980
			DE 2706638 A1	25-08-1977
			FR 2341611 A1	16-09-1977
			JP 1366412 C	26-02-1987
			JP 52107067 A	08-09-1977
			JP 61032336 B	26-07-1986
			US 4252593 A	24-02-1981
US 4359370	A	16-11-1982	NONE	
JP 07126350	A	16-05-1995	NONE	
WO 9113925	A	19-09-1991	DD 293126 A5	22-08-1991
			DD 292468 A5	01-08-1991
			AT 119174 T	15-03-1995
			BR 9104778 A	24-03-1992
			CA 2054212 A1	10-09-1991
			DE 59104812 D1	06-04-1995
			WO 9113925 A1	19-09-1991
			EP 0518908 A1	23-12-1992
			ES 2036162 T1	16-05-1993
			GR 92300130 T1	16-03-1993
			KR 9701539 B1	11-02-1997
			LV 10116 A ,B	10-05-1994
			NO 914377 A	08-11-1991
			RU 2086572 C1	10-08-1997
			US 5395913 A	07-03-1995
			US 5525698 A	11-06-1996
			JP 5504593 T	15-07-1993
LT 217 A ,B	15-06-1994			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G59/50 C08L63/10 C08J5/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G C08L 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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 643 103 A (RUETGERSWERKE AG) 15. März 1995 (1995-03-15) Anspruch 1; Beispiele 1,2,5,6 ----	1-9
A	FR 2 341 613 A (CIBA GEIGY AG) 16. September 1977 (1977-09-16) Seite 2 -Seite 3 Beispiele 1,4 ----	1-9
A	US 4 359 370 A (DE LA MARE HAROLD E ET AL) 16. November 1982 (1982-11-16) Spalte 5, Zeile 52 -Spalte 6, Zeile 50 Beispiele ----- -/-	1-9

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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01776

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29. September 1995 (1995-09-29) -& JP 07 126350 A (TOSHIBA CHEM CORP), 16. Mai 1995 (1995-05-16) Zusammenfassung -----	1-9
A	WO 91 13925 A (RUETGERSWERKE AG) 19. September 1991 (1991-09-19) Anspruch 1; Beispiele -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01776

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0643103	A	15-03-1995	DE 4330684 A1 16-03-1995
			AT 181944 T 15-07-1999
			DE 59408460 D1 12-08-1999
			EP 0643103 A1 15-03-1995
			ES 2069511 T1 16-05-1995
			GR 95300014 T1 30-04-1995
FR 2341613	A	16-09-1977	GB 1570991 A 09-07-1980
			CA 1082126 A1 22-07-1980
			CH 628362 A5 26-02-1982
			DE 2706549 A1 25-08-1977
			ES 456023 A1 16-05-1978
			FR 2341613 A1 16-09-1977
			IT 1118004 B 24-02-1986
			JP 1413847 C 10-12-1987
			JP 52100574 A 23-08-1977
			JP 62019455 B 28-04-1987
			NL 7701708 A 23-08-1977
			SE 424082 B 28-06-1982
			SE 7701829 A 20-08-1977
			US 4092443 A 30-05-1978
			CA 1085342 A1 09-09-1980
			DE 2706638 A1 25-08-1977
			FR 2341611 A1 16-09-1977
			JP 1366412 C 26-02-1987
			JP 52107067 A 08-09-1977
			JP 61032336 B 26-07-1986
US 4252593 A 24-02-1981			
US 4359370	A	16-11-1982	KEINE
JP 07126350	A	16-05-1995	KEINE
WO 9113925	A	19-09-1991	DD 293126 A5 22-08-1991
			DD 292468 A5 01-08-1991
			AT 119174 T 15-03-1995
			BR 9104778 A 24-03-1992
			CA 2054212 A1 10-09-1991
			DE 59104812 D1 06-04-1995
			WO 9113925 A1 19-09-1991
			EP 0518908 A1 23-12-1992
			ES 2036162 T1 16-05-1993
			GR 92300130 T1 16-03-1993
			KR 9701539 B1 11-02-1997
			LV 10116 A , B 10-05-1994
			NO 914377 A 08-11-1991
			RU 2086572 C1 10-08-1997
			US 5395913 A 07-03-1995
			US 5525698 A 11-06-1996
			JP 5504593 T 15-07-1993
LT 217 A , B 15-06-1994			