



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 11 150 T2** 2005.06.16

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 303 571 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 11 150.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/30829**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 980 313.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/004572**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.11.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.06.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09J 163/00**
C09J 179/08

(30) Unionspriorität:

611450 06.07.2000 US

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**ANDERSON, J., Gregory, Saint Paul, US;
CHARLES, B., Scott, Saint Paul, US; KROPP, A.,
Michael, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **HYBRIDKLEBSTOFFE AUF DER BASIS VON POLYIMIDEN**

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 eingelegt, 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] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hybridklebstoff auf der Basis von Polyimid, umfassend ein Epoxidharz, einen Epoxidhärter und ein Polyimidoligomer mit einem Molekulargewicht von bis zu 8000 g/Mol (M_n) mit einem Gerüst, das mit einem Epoxidharz nicht reaktiv ist. Das Polyimidoligomer kann, gegebenenfalls, durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen terminiert sein, die mit einem Epoxidharz reaktiv sind.

[0002] Epoxidharze haben seit ihrer kommerziellen Einführung einen weiten Bereich von Verwendungen in vielen Industriezweigen gefunden. Industriezweige, in denen Epoxidharze als Klebstoffe und Beschichtungen verwendet werden, schließen die Bau- und Elektronikindustrie ein. Gehärtete Epoxidharze werden besonders wegen ihrer geringen Schrumpfung, beständigen Haftung, hohen dielektrischen Stärke und chemischen Beständigkeit erwähnt. Eine hauptsächliche Einschränkung für Epoxidharze, besonders für die, die für Anwendungen bei hoher Temperatur gewünscht sind, ist ihre inherente Sprödigkeit, die aus ihrer vernetzten Struktur stammt. Es ist dokumentiert, dass die Entwicklung von Methoden, um Epoxidharze ohne Verlust des Moduls und Herabsetzung der Glasübergangstemperatur (T_g) widerstandsfähiger zu machen, zu einer Ausweitung ihrer Verwendung in Bereichen, wie für primäre Flugzeugbauteile, Formen von Verbundstoffen und elektrische und elektronische Komponenten, führen würde.

[0003] Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Epoxidklebstoffen sind erwünscht. Jedoch bei Anwendungen in der Elektronikindustrie sind Zusammensetzungen erwünscht, die auch eine gute Wärmebeständigkeit und Haftung bei einer weiten Vielfalt von Substraten behalten.

[0004] Ein Verfahren, um Epoxidklebstoffe widerstandsfähig zu machen, schließt das Einbringen von thermoplastischen Mitteln zur Verleihung von Zähigkeit in Epoxidharze ein. Polyimide sind Beispiele für thermoplastische Harze, die zur Verleihung von Zähigkeit von Epoxidharzen verwendet werden können. Die erhaltenen Epoxidpolyimidklebstoffe werden als Polyimid-"hybride" bezeichnet. Polyimide sind synthetische organische Harze, gekennzeichnet durch sich wiederholende Imidbindungen in der Polymerkette. Sie sind besonders für ihre hervorragenden chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders ihre oxidative Stabilität und Festigkeit bei hoher Temperatur, bekannt. Jedoch sind die meisten üblichen Polyimide, besonders die aromatischen Polyimide, sowohl wegen ihrer hohen Erweichungspunkte als auch ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer zu verarbeiten.

[0005] Es ist erwünscht, die Polyimidharze zu Epoxidharzen in Mengen zuzugeben, die groß genug sind, um die Zähigkeit der erhaltenen Polyimidhybridklebstoffzusammensetzung zu maximieren. Jedoch ist es für viele Anwendungen erwünscht, auch eine niedere Viskosität in der Klebstoffzusammensetzung beizubehalten, so dass sie in nützliche Klebstofffilme schmelzverarbeitet werden kann. Deshalb wird gemäß der vorliegenden Erfindung Polyimid in eine Epoxidklebstoffzusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise etwa 5 % bis etwa 60 %, stärker bevorzugt etwa 20 % bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebstoffzusammensetzung, eingebracht, wobei verbesserte physikalische Eigenschaften (wie eine hohe Glasübergangstemperatur, T_g) bereitgestellt werden, während eine Viskosität erhalten bleibt, die niedrig genug ist, das Schmelzverarbeiten dieser Klebstoffe zu ermöglichen.

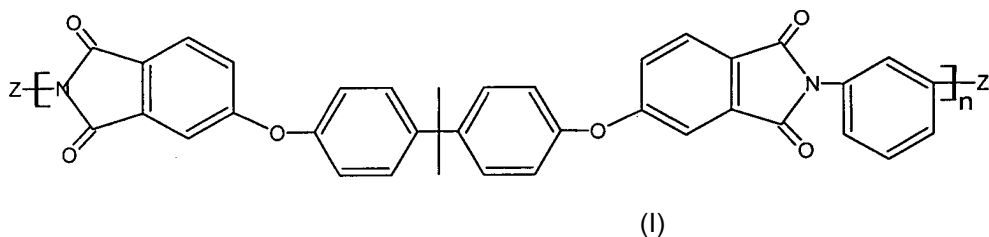
[0006] Die erfindungsgemäßen Polyimidhybridklebstoffe haben auch viele Vorteile, die mit ihrer Härtung verbunden sind. Die erfindungsgemäßen Polyimidhybridklebstoffe können durch eine geregelte Schnellhärtung gehärtet werden. Die "geregelte Schnellhärtung" bedeutet, dass man einen schnellen Beginn der Härtung bei der Verwendung von thermischer oder Photonenenergieleistung erhalten kann. Die geregelte Schnellhärtung ermöglicht eine schnelle Montage von Teilen. Die erfindungsgemäßen Polyimidhybridklebstoffe können auch bei niedrigen Temperaturen gehärtet werden. Niedrige Härtungstemperaturen sind auch erwünscht, da dadurch ermöglicht wird, dass die Klebstoffsysteme bei einer breiteren Vielfalt von Anwendungen verwendet werden können. Das Minimieren der Wärmeenergie hilft außerdem Energie zu sparen, wenn diese Klebstoffe bei Montagearbeiten verwendet werden.

[0007] Die erfindungsgemäßen Polyimidhybridklebstoffe können auch in einer im Wesentlichen lösungsmittelfreien Weise verarbeitet werden. Lösungsmittelfreie Polyimidhybridklebstoffe sind erwünscht, da sie das Aussetzen der Arbeiter gegenüber organischen Dämpfen auf ein Mindestmaß herabsetzen und das Risiko von Feuer oder einer Explosion wesentlich vermindern. Diese lösungsmittelfreien Polyimidhybridsysteme tragen wesentlich zur Erfüllung von strengen Standardbedingungen der Luftqualität bei.

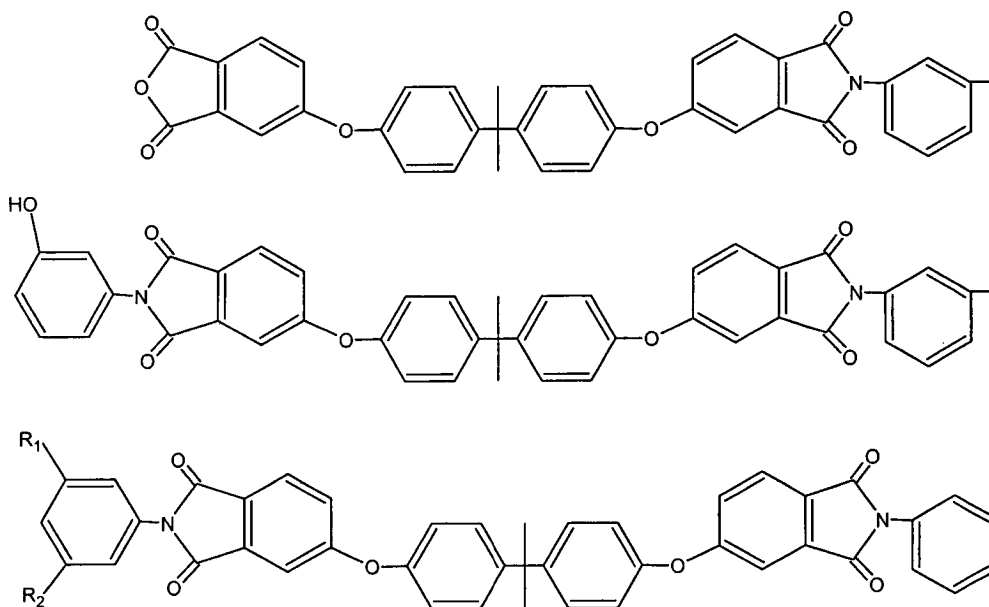
[0008] Wenn die erfindungsgemäßen Polyimidhybridklebstoffe ferner nach der bevorzugten lösungsmittelfreien Weise verarbeitet werden (z. B. durch Heiß-Schmelzverarbeiten) wird restliches Lösungsmittel aus dem

verarbeiteten Klebstoff entfernt oder zumindest vermindert. Restliches Lösungsmittel in Polyimid/Epoxid-Klebstoffen kann in Klebstoffbindungen Blasen erzeugen (d. h. "popcorning"). Dieses "popcorning" kann zu einem Haftversagen und/oder einer Korrosion von elektronischen Komponenten beitragen. Das erfindungsgemäße lösungsmittelfreie Verarbeiten schließt die Notwendigkeit für Hilfsmittel verbrauchende Schritte zur Entfernung von Lösungsmitteln aus.

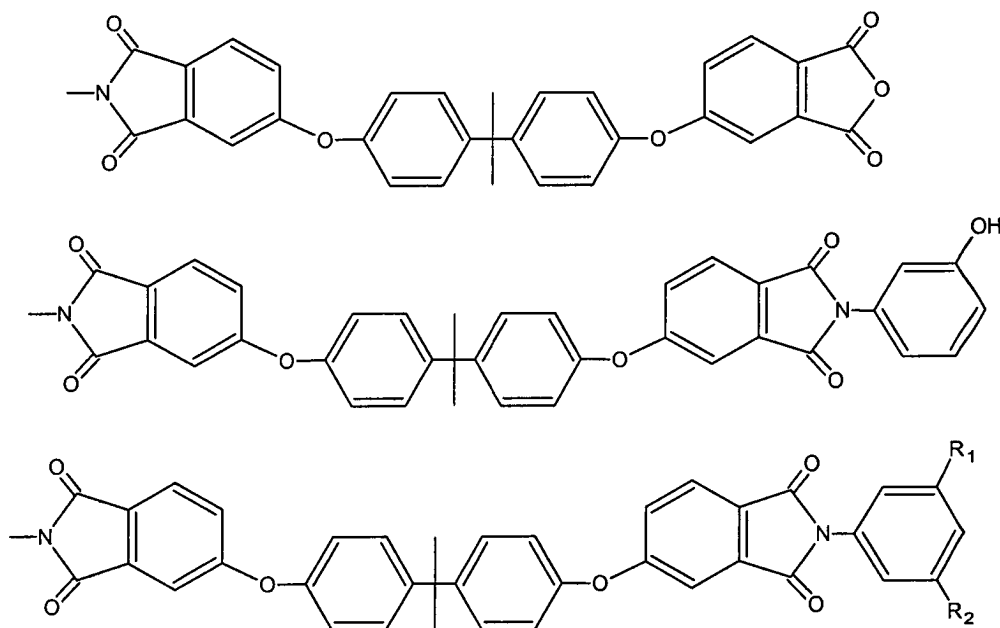
[0009] Die vorliegende Erfindung umfasst eine wärmehärtbare gemischte Polyimidhybridklebstoffzusammensetzung, umfassend ein Polyimidoligomer, vorzugsweise ein Polyetherimidoligomer, mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 8000 g/Mol (M_n), wobei das Oligomer ein auf Wiederholungseinheiten basierendes Gerüst der Formel (I) aufweist:



wobei die Endgruppe Z ausgewählt ist aus:



und wobei die Endgruppe Z' ausgewählt ist aus:



R_1 und R_2 sind unabhängig ausgewählt aus einem Wasserstoffatom, Halogenatomen, Alkylresten mit etwa 1–12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyresten mit etwa 1–12 Kohlenstoffatomen und Aminogruppen. Wie von den vorstehenden chemischen Strukturen gesehen werden kann, können die Endgruppen gegebenenfalls eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthalten, die mit einem Epoxidharz reaktiv sind. Ein Epoxidharz und ein Epoxidhärter sind in dieser Polyimidhybridzusammensetzung auch eingeschlossen.

[0010] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) des Polyimidoligomers beträgt weniger als etwa 8000 g/Mol. Das macht es erforderlich, dass n in der Formel I in dem Oligomergerüst im Durchschnitt in einem Bereich von etwa 3 bis etwa 6 geregelt wird.

[0011] Die Zusammensetzungen sind in der Wärme härtbar. Eine "in der Wärme härtbare" oder "in der Wärme härtende" Zusammensetzung ist eine Zusammensetzung, die, zum Beispiel, vorzugsweise durch Aussetzen gegenüber Wärmestrahlung, aktinischer Strahlung, Feuchtigkeit oder anderen Mitteln gehärtet (d. h. vernetzt) werden kann, wobei ein im Wesentlichen unschmelzbares (d. h. wärmegehärtetes) Material erhalten wird. Kombinationen von verschiedenen Härtungsmitteln können auch verwendet werden (z. B. eine Kombination von Wärme und aktinischer Strahlung).

[0012] Die Polyimidhybridklebstoffzusammensetzung kann lösungsmittelfrei sein und sie kann in einem Heiß-Schmelzverfahren hergestellt und angewendet werden, wobei das Schmelzverarbeiten der Klebstoffkomponenten verwendet wird. Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen sind besonders bei Anwendungen nützlich; die eine Wärmebeständigkeit erfordern; wie für Klebstoffe zum Laminieren, Flip-Chip-Klebstoffe, anisotrop leitende Klebstoffe, Deckbeschichtungen und einkapselnde Mittel für elektronische Komponenten in der Elektronikindustrie.

[0013] Das in der vorliegenden Erfindung nützliche Polyimidoligomer kann durch Umsetzen von 2,2'-Bis[4-(2,3-dicarboxyphenoxy)phenyl]propan dianhydrid mit Phenylendiamin synthetisiert werden. Ein lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung dieser Polyimidoligomere ist in dem U.S. Patent Nr. 4,585,852 von Lo et al. offenbart, wobei das Verfahren (a) die Extrusion eines ersten Gemisches eines organischen Diamins mit einem aromatischen Bis(etheranhydrid) unter Schmelzpolymerisationsbedingungen einschließt, wobei ein Polymer mit einem niederen Molekulargewicht mit einer Anhydrid-Endgruppe erzeugt wird, wobei das erste Gemisch einen molaren Überschuss des Bis(etheranhydrids) enthält.

[0014] Das Polymer mit der Anhydrid-Endgruppe des Schrittes (a) kann gegebenenfalls in einem Schritt (b) durch Extrudieren eines zweiten Gemisches des Polymers mit Anhydrid-Endgruppen mit einem niederen Molekulargewicht des Schrittes (a) mit einer stöchiometrisch ausreichenden Menge einer Anilineinheit oder einer funktionalisierten Anilineinheit unter solchen Schmelzpolymerisationsbedingungen umgesetzt werden, dass dieses Polymer mit Anhydrid-Endgruppen funktionelle Endgruppen erhält, wobei die funktionellen Gruppen gegebenenfalls mit Epoxidgruppen reaktiv sein können. Der Schritt der Umsetzung (b) kann, zum Beispiel, durch Umsetzung der Anhydrid-Endgruppen des in dem Schritt (a) erzeugten Polymers mit 3-Aminophenol, m-Phenylendiamin oder einer Phenylamineinheit mit zwei zusätzlichen Resten, R_1 und R_2 , die an dem Phenylring

substituiert sind, durchgeführt werden. R_1 und R_2 sind unabhängig aus einem Wasserstoffatom, Halogenatomen, Aminogruppen, Alkylresten mit etwa 1–12 Kohlenstoffatomen und Alkoxyresten mit etwa 1–12 Kohlenstoffatomen ausgewählt. Die Polymerisation kann in einer anderen Ausführungsform partienweise in einem Reaktor durchgeführt werden.

[0015] Die in Schritt (a) gebildeten Polyimidoligomere können auch aus anderen Monomeren hergestellt werden. Andere Dianhydride, die verwendet werden können, können beispielsweise

2,2-Bis-[4-(2,3-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid;
 4,4'-Bis-(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenyletherdianhydrid;
 1,3-Bis-(2,3-dicarboxyphenoxy)benzoldianhydrid;
 4,4'-Bis-(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfiddianhydrid;
 1,4-Bis-(2,3-dicarboxyphenoxy)benzoldianhydrid;
 4,4'-Bis-(2,3-dicarboxyphenoxy)benzophenondianhydrid;
 4,4'-Bis-(2,3-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfondianhydrid;
 2,2-Bis-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid;
 4,4'-Bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyletherdianhydrid;
 4,4'-Bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfiddianhydrid;
 1,3-Bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzoldianhydrid;
 1,4-Bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzoldianhydrid;
 4,4-Bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzophenondianhydrid;
 4-(2,3-dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl-2,2-propandianhydrid;
 und ähnliche, und Gemische solcher Bis(etheranhydrid)e sein.

[0016] Weitere aromatische Bis(etheranhydrid)e sind von M.M. Koton, F.S. Florinski, M.I. Bessonov, A.P. Rudakov (Institute of Heteroorganic Compounds, Academy of Sciences, USSR) USSR Nr. 257,010, 11. November 1969, eingereicht am 3. Mai 1967, und von M.M. Koton, F.S. Florinski, Zh. Org. Khim. 4(5)774 (1968) beschrieben. Bis(etheranhydrid)e, die zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt werden, sind:

2,2-Bis[4-(2,3-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid; 2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propandianhydrid; 4-(2,3-Dicarboxyphenoxy)-4'-(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl-2,2-propandianhydrid; und Gemische davon.

[0017] Organische Diamine, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, sind allgemein vorstehend beschrieben und sie schließen, zum Beispiel, m-Phenylendiamin;

p-Phenylendiamin; 4,4'-Diaminodiphenylpropan; 4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-methyldianilin); Benzidin; 4,4'-Diaminodiphenylsulfid; 4,4'-Diaminodiphenylsulfon;
 4,4'-Diaminodiphenylether (4,4'-oxydianilin); 1,5-Diaminonaphthalin; 3,3'-Dimethylbenzidin;
 3,3'-Dimethoxybenzidin; 2,4-Bis(beta-amino-t-butyl)toluol; Bis(p-beta-amino-t-butylphenyl)ether; Bis(p-beta-methyl-o-aminopentyl)benzol; 1,3-Diamino-4-isopropylbenzol;
 1,2-Bis(3-aminopropoxy)ethan; m-Xylylendiamin; p-Xylylendiamin; 2,4-Diaminotoluol;
 2,6-Diaminotoluol; Bis(4-aminocyclohexyl)methan; 3-Methylheptamethylendiamin;
 4,4-Dimethylheptamethylendiamin; 2,11-Dodecandiamin; 2,2-Dimethylpropylendiamin;
 Octamethylendiamin; 3-Methoxyhexamethylendiamin; 2,5-Dimethylhexamethylendiamin;
 2,5-Dimethylheptamethylendiamin; 3-Methylheptamethylendiamin;
 5-Methylnonamethylendiamin; 1,4-Cyclohexandiamin; 1,12-Octadecandiamin; Bis(3-aminopropyl)sulfid;
 N-Methyl-bis(3-aminopropyl)amin; Hexamethylendiamin;
 Heptamethylendiamin; Nonamethylendiamin; Decamethylendiamin; Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxan;
 Bis(4-aminobutyl)tetramethyldisiloxan; und dergleichen und Gemische solcher Diamine ein.

[0018] Bei einem bevorzugten Verfahren zur Erzeugung der Polyimidhybridklebstoffzusammensetzung wird das Polyimidoligomer mit den Epoxidharzen in einem lösungsmittelfreien Verfahren vereinigt, wobei die Polyimidoligomere mit dem Epoxidharz gemischt werden und das erhaltene Gemisch erwärmt und gerührt wird, bis ein homogenes Gemisch erzeugt wird. Das Polyimidoligomer kann in einer Konzentration von etwa 5 bis etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klebstoffzusammensetzung, zugegeben werden. Eine bevorzugte Menge des Polyimidoligomers ist eine Konzentration von etwa 20 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0019] Die hierbei nützlichen Epoxidharze können, zum Beispiel, substituierte oder unsubstituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Polyepoxide, wie Glycidylester, Glycidylether, Glycidylamine, oder epoxidierte Olefine sein. Wenn sie substituiert sind, können sie, zum Beispiel, mit nicht

hindernden Substituenten, wie Halogenatomen, Hydroxylgruppen oder anderen Resten substituiert sein.

[0020] Die Epoxidharze sind vorzugsweise ionisch rein, in dem Sinne, dass sie im Wesentlichen frei von Ionenarten sind. Das Entfernen von restlichen ionischen Halogenen kann durch Umsetzen des Epoxidharzes mit Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder mit jeder anderen geeigneten Base durchgeführt werden.

[0021] Bei der Verwendung eines Anhydrids als Härter ist es auch bevorzugt, ein gereinigtes Epoxidharz zu verwenden. Durch Reinigung des Epoxidharzes, wie unter Verwendung des nachstehend in den Beispielen beschriebenen Herstellungsverfahrens zur Herstellung des "gereinigten EPON RESIN 828", haben die Polyimidhybridklebstoffe eine sogar noch weiter verbesserte Wärmestabilität. Das Reinigungsverfahren hilft, die Verunreinigungen, wie Oligomere mit höherem Molekulargewicht, die Hydroxylgruppen enthalten, zu entfernen.

[0022] Um eine Verarbeitung bei niedriger Temperatur zu erleichtern, können Härtungsmittel, wie thermisch und photolytisch aktive Katalysatoren, in den Polyimidhybridklebstoff eingebracht werden. Diese Härtungsmittel werden in die Polyimidhybridklebstoffzusammensetzungen bei Temperaturen eingebracht, die niedriger als die Aktivierungstemperatur dieser Härtungsmittel sind. Diese Härtungsmittel sind vorzugsweise Härtungsmittel auf der Basis von Anhydriden, auf der Basis von Hydraziden, thermische kationische Katalysatoren oder anionische Katalysatoren oder Photokatalysatoren.

[0023] Bei einem bevorzugten Herstellungsverfahren wird der Polyimidhybridklebstoff durch Auflösen der Polyimidoligomere in dem Epoxidharz bei erhöhten Temperaturen und dann Abkühlen der Lösung auf eine Temperatur unter der Aktivierungstemperatur des Härters erzeugt. Dann kann der Härter in die Lösung gemischt werden. Bei bevorzugten Verfahren wird das Polyimidoligomer in dem Epoxidharz bei einer Temperatur, die höher als etwa 120°C ist, gelöst und anschließend wird auf unter etwa 120°C, vorzugsweise unter etwa 100°C, gekühlt, um den Härter zuzugeben.

[0024] Obwohl nicht gewünscht wird, durch eine Theorie gebunden zu werden, wird angenommen, dass die in der vorliegenden Erfindung offenbarten nicht gehärteten Polyimidhybridklebstoffe hauptsächlich Gemische der Epoxidharze und der Polyimidoligomere ohne „B-Staging“ des Polyimidoligomers und der Epoxidharze sind. Demgemäß wird die Viskosität des Polyimidhybridklebstoffs vor dem Härten auf ein Mindestmaß gesenkt. Die lösungsmittelfreie Anwendung der Polyimidhybridklebstoffe kann durch Schmelzen dieser Zusammensetzungen bei Temperaturen unter den Aktivierungstemperaturen des Härters und Anwendung der Polyimidhybridklebstoffzusammensetzung auf ein Substrat durchgeführt werden.

[0025] Wie erwähnt, finden die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen Anwendung in der Elektronikindustrie; deshalb ist es erwünscht, die strukturelle Integrität und die elektrische Leitfähigkeit der Klebstoffe für diese Anwendungen zu verstärken. Zur Verstärkung der strukturellen Integrität der Klebstoffe werden Additive, wie verstärkende Füllstoffe, einschließlich Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Glasperlen und dergleichen, verwendet. Füllstoffe zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit können metallische Pulver, wie Silber-, Kupfer- und Aluminiumpulver, oder metallisch beschichtete Glasperlen und Mineralfüllstoffe oder jede andere elektrisch leitende Komponente, die als Füllstoff in elektrisch leitenden Materialien verwendet wird, einschließen.

Beispiele

[0026] In den nachstehenden Beispielen sind die verwendeten, nachstehenden Abkürzungen, Materialien und die Ausrüstung wie folgt definiert:

"C" bedeutet Grad Celsius;

"AMICURE CG-1400" ist eine Markenbezeichnung für einen mikronisierten Dicyandiamid-Katalysator, erhältlich von Air Products Corporation of Allentown, Pennsylvania, USA;

"BRABENDER"-Mischer bezeichnet einen erwärmten BRABENDER PREP CENTER-Mischapparat mit hoher Drehbeanspruchung, erhältlich von C.W. Brabender Instruments, Incorporated, South Hackensack, New Jersey, USA;

"meso-Butan-1,2,3,4-Tetracarbonsäuredianhydrid" ist von TCI America of Portland, Oregon, USA erhältlich;

"CGI 7460" ist eine Markenbezeichnung für einen organischen Boratphotoinitiator, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals Additives Division of Tarrytown, New York, USA;

"CUREZOL 2MZ-AZINE CURING AGENT" ist eine Markenbezeichnung für einen auf Imidazol basierenden Härter für Epoxidharze, erhältlich von Air Products and Chemicals, Incorporated of Allentown, Pennsylvania, USA;

"DEN 431" ist eine Markenbezeichnung für ein Epoxid-Novolak-Harz, erhältlich von Dow Chemical Company of Midland, Michigan, USA;

"5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid", erhältlich von Chriskey Company, Inc. of Shawnee Mission, Kansas, USA;

"4,5-Diphenylimidazol", erhältlich von Aldrich Chemical Company of Milwaukee, Wisconsin, USA;

"dynamisch mechanische Analyse" (d. h. "DMA") wurde unter Verwendung eines thermischen RHEOMET-RICS RDA2-Analysegeräts, erhältlich von Rheometric Scientific, Incorporated, Piscataway, New Jersey, USA, das mit 8-Millimeter parallelen Platten ausgerüstet war, durchgeführt. Für den Test wurde jede Probe zu einer Form geschnitten und bei 25°C in die Aufspannvorrichtung gelegt. Der dynamische Temperaturschritt-Test wurde bei einem Hertz und 0,1 % Dehnung unter Verwendung von 3°C-Schritten mit einem 30-Sekunden-Schrittintervall durchgeführt. Die Temperatur wurde von 0°C bis 100°C erhöht;

"EPON RESIN 164" (auch als "EPIKOTE 180" bezeichnet) ist eine Markenbezeichnung für ein festes, multifunktionales Epichlorhydrin / Kresol-Novolak-Epoxidharz; erhältlich von Shell Chemical Company of Houston, Texas, USA;

"EPON RESIN 828" ist eine Markenbezeichnung für ein auf Bisphenol A / Epichlorhydrin basierendes Epoxidharz, erhältlich von Shell Chemical Company of Houston, Texas, USA;

"EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462" ist eine Markenbezeichnung für ein auf Bisphenol A / Epichlorhydrin basierendes Epoxidharz mit restlichen Mengen von Epichlorhydrin von weniger als 1 ppm/Gewicht, erhältlich von Shell Chemical Company of Houston, Texas, USA;

"FR 406 LAMINATE" ist eine Markenbezeichnung für ein auf Epoxid basierendes mehrschichtiges Substrat, das zur Schalltafelherstellung verwendet wird, erhältlich von Allied-Signal Laminate Systems of LaCrosse, Wisconsin, USA;

"INTELIMER POLYMER 6100" ist eine Markenbezeichnung für einen Kobaltnaphthenat-Härter in einem Alkylacrylatpolymerträger, erhältlich von Landeck Corporation of Menlo Park, California, USA;

"Isophthalhydrazid", erhältlich von TCI America of Portland, Oregon, USA;

"Gereinigtes EPON RESIN 828" wurde nach dem nachstehenden Verfahren hergestellt: es wurde ein Dreihalsrundkolben, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, einem Stickstoffeinlass und einer Temperatursonde, verwendet. Zuerst wurden 500 Teile EPON RESIN 828 (689 ppm/Gewicht hydrolysierbares Chlorid) zu dem Kolben zugegeben und auf 70°C erwärmt. Eine Vormischung aus 1,5 Teilen 85%-igem Kaliumhydroxid in 1,5 Teilen Wasser wurde unter Mischen zu EPON RESIN 828 zugegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden erwärmt, dann wurde Trockeneis zugegeben und das Mischen 30 Minuten fortgesetzt. Das Gemisch wurde dann auf Raumtemperatur gekühlt, wobei ein Rohprodukt erhalten wurde. Das Rohprodukt wurde auf einem rollenden Filmverdampfer bei 185°C und 0,001 Torr destilliert, wobei 224 Teile eines farblosen Materials erhalten wurden. Die Analyse zeigte, durch Bestimmung nach der ASTM-Methode D1726-90 "Standard Test Methods for Hydrolyzable Chloride Content of Liquid Epoxy Resins", (Test Methode B), dass hydrolysierbares Chlorid in dem Material auf 2,2 ppm/Gewicht vermindert war;

"RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074" ist eine Markenbezeichnung für [(1-Methylethyl)phenyl](methylphenyl)iodoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, erhältlich von Rhodia, Incorporated of Cranbury, New Jersey, USA;

"SILSTAR LE-05" ist eine Markenbezeichnung für verbundene Kieselerdeteilchen (mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm), erhältlich von Nippon Chemical Industrial Company of Tokyo, Japan;

"ULTEM 1010-1000" ist eine Markenbezeichnung für Polyimid mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von etwa 22000 g/Mol, erhältlich von GE Plastics of Mt. Vernon, Indiana, USA;

"ULTEM-Oligomer 1" bezeichnet dianhydridreiche (23%-iger stöchiometrischer Überschuss an Dianhydrid) Oligomere von Polyimid mit einem M_n von etwa 2800 g/Mol, erhalten von GE Plastics of Mt. Vernon, Indiana, USA;

"ULTEM-Oligomer 2" bezeichnet dianhydridreiche (12,75%-iger stöchiometrischer Überschuss an Dianhydrid) Oligomere von Polyimid mit einem M_n von etwa 7900 g/Mol, erhalten von GE Plastics of Mt. Vernon, Indiana, USA; und

"ULTEM-Oligomer 3" bezeichnet ein Oligomer von Polyimid mit Amin-Endgruppen mit einem M_n von etwa 2800 g/Mol, erhalten von GE Plastics of Mt. Vernon, Indiana, USA.

Beispiel 1

[0027] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid, die einen latenten Photokatalysator enthalten. ULTEM-Oligomer 1 (9,0 g) wurde in einem Glasgefäß mit EPOXY RESEARCH RESIN RSL-a462 (20,7 g) handgemischt. Das Gefäß wurde in einem Umluftofen fünfzehn Minuten bei etwa 177°C erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde. Die erhaltene Lösung war ein gelbes lichtdurchlässiges Material. Das Gefäß wurde aus dem Ofen entfernt und auf etwa 121 °C abkühlen gelassen. RHODORSIL 2074 (0,3 g) wurde zu der Lösung zugegeben und mit dem Umsetzungsmaterial zur Homogenität handgemischt.

[0028] Das homogene Gemisch wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel unter Verwendung einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C warm aufgetragen. Wenn es nicht anders bezeichnet ist, hatten die aufgetragenen Schichten, die ULTEM-Oligomer 1 enthielten und in den nachstehenden Beispielen genannt sind, eine Filmdicke von 0,13 mm.

Beispiel 2

[0029] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid, die einen latenten Photokatalysator enthalten. ULTEM-Oligomer 2 (9,0 g) wurde mit EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (20,7 g) in einem Glasgefäß handgemischt. Das Gefäß wurde 15 Minuten bei etwa 177°C in einem Umluftofen erwärmt; wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde. Die erhaltene Lösung war ein gelbes, lichtdurchlässiges Material. Das Gefäß wurde aus dem Ofen entfernt und auf etwa 121 °C abkühlen gelassen. RHODORSIL 2074 (0,3 g) wurde in das Gefäß zugegeben und mit dem Umsetzungsmaterial bis zur Homogenität handgemischt. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel unter Verwendung einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C warm mit 0,13 mm Dicke aufgetragen.

Beispiel 3

[0030] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid/Anhydrid, die einen latenten Photokatalysator enthalten. ULTEM-Oligomer 1 (6,9 g) wurde mit EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (12,0 g) in einem Glasgefäß handgemischt. Das Gefäß wurde 25 Minuten bei etwa 177°C in einem Umluftofen erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gerührt wurde. Die erhaltene Lösung war ein gelbes, lichtdurchlässiges Material. Das Gefäß wurde aus dem Ofen entfernt und auf etwa 121 °C abkühlen gelassen. 4-Methylphthalsäureanhydrid (8,7 g) wurde in das Gefäß zugegeben und mit dem Umsetzungsmaterial handgemischt. Das Gefäß wurde 15 Minuten auf etwa 121 °C erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde. Das Umsetzungsmaterial war ein gelbes, lichtdurchlässiges Material. Zu dem Gefäß wurde CGI 7460 (0,3 g) zugegeben und mit dem Umsetzungsmaterial bis zur Homogenität handgemischt. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C mit einer Dicke von 0,13 mm warm aufgetragen. Der Film wurde beim Abkühlen milchigweiß.

Beispiel 4

[0031] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid, die einen latenten Photokatalysator enthalten. DEN 431 (7,5 g) und EPON RESIN 164 (7,5 g) wurden in einem Glasgefäß vereinigt und dann 10 Minuten bei etwa 177°C in einem Umluftofen erwärmt, wobei ein helles, lichtdurchlässiges Material erhalten wurde. ULTEM-Oligomer 1 (5,0 g) wurde mit den Epoxidharzen handgemischt. Das Gefäß wurde 20 Minuten bei etwa 177°C erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde, wobei eine gelbe, lichtdurchlässige Lösung erhalten wurde. Das Gefäß wurde aus dem Ofen entfernt und auf etwa 121 °C abkühlen gelassen. Zu dem Gefäß wurde RHODORSIL 2074 (0,2 g) zugegeben und mit dem Umsetzungsmaterial bis zur Homogenität handgemischt. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C warm mit einer Dicke von 0,13 mm aufgetragen.

Beispiel 5

[0032] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Polyimidoligomers mit Anilin-Endgruppe. ULTEM-Oligomer 1 (100,0 g), Anilin (15 ml) und o-Xylol (30 ml) wurden in einem 1 l Reaktionskolben unter einer starken Stickstoffspülung in 750 ml Dimethylacetamid gelöst. Der Reaktionskolben war mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer und einem Wasserabscheider des Dean-Stark-Typs ausgerüstet. Die Umsetzungstemperatur wurde auf 164°C erhöht, bei dieser Temperatur gehalten, solange das gesamte Wasser, das durch die Umsetzung freigesetzt wurde, entfernt war. Das Produkt wurde isoliert und mit viel Methanol gewaschen. Das Produkt wurde dann bei 150°C im Vakuumofen getrocknet bis kein restliches Lösungsmittel durch ¹H NMR-Spektroskopie festgestellt wurde. Das erhaltene Oligomer hatte ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von etwa 2940 g/Mol.

Beispiel 6

[0033] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Polyimidoligomer mit 3-Aminophenol-Endgruppe. Das

Verfahren des Beispiels 5 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass Anilin durch 3-Aminophenol (15 ml) ersetzt wurde.

Beispiel 7

[0034] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid, die Füllstoff und einen latenten Photokatalysator (kationisches Härtingssystem) enthalten. In einem Glasgefäß wurde ULTEM-Oligomer 1 (9,0 g) mit RSL 1462 (20,7 g) handgemischt. Das Gefäß wurde in einem Umluftofen 15 Minuten bei etwa 177°C erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde und wobei ein gelbes, lichtdurchlässiges Material erhalten wurde. Das Gefäß wurde auf etwa 125°C an der Luft gekühlt und dann in ein Ölbad bei etwa 125°C gebracht. Das Gemisch wurde mit einem luftbetriebenen mechanischen Rührer gerührt. Zu dem Gemisch wurde langsam LE 05-Füllstoff (55,7 g) zugegeben. RHODORSIL 2074 (0,3 g) wurde mit 15 g LE 05 vereinigt und unter Rühren zu dem Gemisch zugegeben. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C warm aufgetragen.

Beispiel 8

[0035] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimid mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid, die ein Bisphenol-A-Epoxidharz und ein Epoxid-Novolak-Harz mit einem Imidazol (anionisches Härtingssystem) enthalten. In einem Glasgefäß wurden RSL 1462 (6,0 g) und EPON RESIN 164 (1,5 g) vereinigt und dann 5 Minuten auf etwa 177°C erwärmt, wobei eine helle, homogene Schmelze erhalten wurde. Zu dem Gefäß wurde ULTEM-Oligomer 1 (2,5 g) zugegeben und das Erwärmen 30 Minuten bei etwa 177°C mit häufigem Rühren fortgesetzt, wobei ein gelbes, lichtdurchlässiges Material erhalten wurde. Das Gefäß wurde auf 120°C luftgekühlt. Dann wurde CUREZOL 2MZ-AZINE CURING AGENT (0,45 g) zu dem Umsetzungsmaterial zugegeben. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C warm aufgetragen.

Beispiel 9

[0036] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anilin-Endgruppe/Epoxid, die einen Photokatalysator (kationisches Härtingssystem) enthalten. Polyimidoligomer mit Anilin-Endgruppe (9,0 g, von Beispiel 5) wurde in einem Glasgefäß mit EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (20,7 g) handgemischt. Das Gefäß wurde in einem Umluftofen 15 Minuten bei etwa 177°C erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde. Die erhaltene Lösung war ein gelbes, lichtdurchlässiges Material. Das Gefäß wurde aus dem Ofen entfernt und auf etwa 121 °C abkühlen gelassen. Zu dem Gefäß wurde RHODORSIL 2074 (0,3 g) zugegeben und mit dem Umsetzungsmaterial bis zur Homogenität handgemischt. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C auf 0,13 mm Dicke warm aufgetragen.

Beispiel 10 (Vergleich)

[0037] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung einer Lösung von Epoxid/Polyimid mit hohem Molekulargewicht. ULTEM 1010-1000 wurde 36 Stunden bei etwa 170°C in einem Vakuumofen getrocknet, und EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 wurde 36 Stunden bei 80°C in einem Vakuumofen getrocknet, um die Feuchtigkeit zu entfernen. ULTEM 1010-1000 (40 g) wurde in einen 500 ml Reaktor eingebracht und 160 g EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 unter Verwendung eines mechanischen Rührers zugegeben. Der Reaktor wurde in einem Ölbad auf 200°C erwärmt, wobei 5 bis 10 ml trockener Stickstoff pro Minute eingeleitet wurde. Das ULTEM wurde in 6 Stunden vollständig in dem EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 gelöst, wobei eine Lösung mit 20 Gew.-% ULTEM 1010-1000 erhalten wurde: Die Lösung wurde in eine mit TEFLON (TEFLON ist eine eingetragene Marke von E.I. Du Pont de Nemours and Co. of Wilmington, Delaware, USA) beschichtete flache Schale gegossen, wobei sie beim Abkühlen fest wurde.

[0038] Um den Initiator einheitlich mit Epoxid/ULTEM-Lösungen zu mischen, wurde der Initiator in Epoxidharz gelöst, um eine 10 Gew.-%ige Lösung herzustellen. Die 10 Gew.-%ige Lösung wurde mit Epoxid/ULTEM-Lösungen gemischt, wobei nicht gehärtete Hybride erzeugt wurden, die 1 Gew.-% Katalysator enthielten. Eine 30 g Epoxid/ULTEM-Lösung, zum Beispiel, die 22 Gew.-% ULTEM 1010-1000 und 78 Gew.-% EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 enthielt, wurde in einen auf 110°C vorgewärmten BRABENDER-Mischer mit 50 UpM eingebracht. Nach 1 Minute wurde tropfenweise ein Gemisch aus 2,34 g von 10 Gew.-%igem RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074 in EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 zugegeben. Das Mischverfahren war

in 15 Minuten beendet. Das nicht gehärtete Gemisch enthielt 20,5 Gew.-% ULTEM 1010-1000, 78,8 Gew.-% EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 und 0,7 Gew.-% RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074 (d. h. 1 Gew.-% bezogen auf den Gehalt von EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462). Die Zusammensetzung wurde als Laminierungsfilm oder in anderen Formen verarbeitet.

Beispiel 11

[0039] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Amin-Endgruppe/Epoxid, die einen thermisch aktiven Härter enthalten. In einem 100 ml Reaktor mit einem mechanischen Rührer wurde ein Polyimidoligomer mit Amin-Endgruppe (30,0 g) mit EPOXY RESEARCH RSL-1462 (70,0 g) gemischt. Der Reaktor wurde in einem Ölbad auf 90°C erwärmt. Nach 1 Stunde war die erhaltene Lösung ein gelbes, lichtdurchlässiges Material. Zu dem Reaktor wurde AMICURE CG-1400 (3,0 g) zugegeben und 5 Minuten mit dem Umsetzungsmaterial mechanisch gemischt. Das Umsetzungsmaterial wurde in eine mit TEF-LON beschichtete flache Schale gegossen und abkühlen gelassen.

Beispiel 12

[0040] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung einer Filmmischung von Polyimid mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid-/Dianhydrid, die einen latenten Katalysator enthält. Das in diesem Beispiel verwendete Dianhydrid löste sich in dem Epoxidharz bei der Mischungstemperatur.

[0041] In einem Glasgefäß wurde ULTEM-Oligomer 1 (5,5 g) mit gereinigtem EPON RESIN 828 (22,0 g) handgemischt. Das Gefäß wurde 25 Minuten bei etwa 177°C in einem Umluftofen erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde und wobei ein gelbes, lichtdurchlässiges Material erhalten wurde.

[0042] 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (13,35 g) wurde in dem Reaktionsgemisch handgerührt. Das Gefäß wurde wieder 30 Minuten bei etwa 177°C in einem Umluftofen erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde. Das erhaltene Material (27,5 g) wurde in einen BRABENDER-Mischer eingebracht, der auf 70°C erwärmt war und bei 50 UpM arbeitete. SILSTAR LE-05 (51,1 g) wurde langsam innerhalb von 10 Minuten zugegeben. INTELIMER POLYMER 6100 wurde mit 15 g des Füllstoffs vereinigt und zu der Mischung zugegeben. Die Mischung wurde weitere 5 Minuten gemischt und dann aus dem Mischer genommen. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C mit einer Dicke von 0,13 mm warm aufgetragen.

Beispiel 13

[0043] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimid mit Anhydrid- Endgruppe/Epoxid-/Dianhydrid, die Füllstoff und einen latenten Katalysator enthalten. Das in dem Beispiel verwendete Dianhydrid löst sich nicht in dem Epoxidharz bei der Mischungstemperatur.

[0044] In einem Glasgefäß wurde ULTEM-Oligomer 1 (3,75 g) mit EPOXY RESEARCH RSL-1462 (15,0 g) handgemischt. Das Gefäß wurde 25 Minuten bei 177°C in einem Umluftofen erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde und wobei ein gelbes, lichtdurchlässiges Material erhalten wurde. Das erhaltene Material (18,75 g) wurde in einen auf 70°C erwärmten BRABENDER-Mischer eingebracht. Dann wurde meso-Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid (3,94 g) mit SILSTAR LE-05 (42,1 g) und INTELIMER POLYMER 6100 (1,1 g) vereinigt und langsam über einen Zeitraum von 10 Minuten zu dem Reaktionsgemisch in dem Mischer zugegeben. Die Mischung wurde weitere 5 Minuten gemischt und dann aus dem Mischer genommen. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C mit einer 0,13 mm Dicke warm aufgetragen.

Beispiel 14

[0045] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid/Hydrazid, die einen Füllstoff (Hydrazid-Härtungssystem) enthalten. In einem Glasgefäß wurde ULTEM-Oligomer 1 (3,75 g) mit EPOXY RESEARCH RSL-1462 (15,0 g) handgemischt. Das Gefäß wurde 25 Minuten bei etwa 177°C in einem Umluftofen erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde und wobei ein gelbes, lichtdurchlässiges Material erhalten wurde. Das erhaltene Material (18,75 g) wurde in einen auf 70°C erwärmten BRABENDER-Mischer eingebracht. Isophthalsäurehydrazid (4,1 g) wurde mit SILSTAR LE-05 (42,5 g) vereinigt und dann langsam innerhalb von 10 Minuten zu dem Reaktionsgemisch zugegeben.

Die Mischung wurde weitere 5 Minuten gemischt und dann aus dem Mischer genommen. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C mit einer Dicke von 0,13 mm warm aufgetragen.

Beispiel 15

[0046] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von Filmmischungen von Polyimidoligomer mit Anhydrid-Endgruppe/Epoxid, die einen Füllstoff und einen Imidazol-Katalysator (anionisches Härtingssystem) enthalten.

[0047] In einem Glasgefäß wurde ULTEM-Oligomer 1 (9,0 g) mit EPOXY RESEARCH RSL-1462 (20,7 g) handgemischt. Das Gefäß wurde 25 Minuten bei etwa 177°C in einem Umluftofen erwärmt, wobei etwa alle 5 Minuten gemischt wurde und wobei ein gelbes, lichtdurchlässiges Material erhalten wurde. Das erhaltene Material (29,7 g) wurde in einen auf 70°C erwärmten BRABENDER-Mischer eingebracht. Zu dem Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 10 Minuten langsam SILSTAR LE-05-Füllstoff (55,7 g) zugegeben. 4,5-Diphenylimidazol (1,5 g) wurde mit 15 g SILSTAR LE-05 vereinigt und als letztes Additiv zu der Mischung zugegeben. Die Mischung wurde weitere 5 Minuten gemischt und dann aus dem Mischer genommen. Das Umsetzungsmaterial wurde zwischen zwei Schichten einer Trennlage mit einer Rakel mit einer Rakeltemperatur von 70°C und einer Betttemperatur von 70°C warm mit 0,13 mm Dicke aufgetragen.

Beispiel 16

[0048] Dieses Beispiel zeigt die Wirkung bei der Verwendung von Polyimiden mit verschiedenen Viskositäten und Verarbeitungsvorteilen, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erreicht werden kann. Es wurden 4 Proben wie folgt hergestellt: Beispiel 16a war ein Gemisch von ULTEM-Oligomer 1 (30 Gew.-%) und EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (70 Gew.-%); Beispiel 16b war ULTEM 1 mit einer Anilin-Endgruppe (30 Gew.-%) und EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (70 Gew.-%); Beispiel 16c war ein Gemisch von ULTEM-Oligomer 2 (30 Gew.-%) und EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (70 Gew.-%); und Beispiel 16d (Vergleich) war ULTEM 1010-1000 Polymer (30 Gew.-%) und EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (70 Gew.-%), hergestellt, wie es in dem ersten Absatz von Beispiel 10 (Vergleich) beschrieben ist.

Tabelle 1

	Komplexviskositätswerte (Poise)			
Näherungs- temperatur (°C)	Beispiel 16a (tatsächliche °C) $M_n \approx 2800$ g/Mol	Beispiel 16b (tatsächliche °C) $M_n \approx 2940$ g/Mol	Beispiel 16c (tatsächliche °C) $M_n \approx 7900$ g/Mol	Beispiel 16d (tatsächliche °C) $M_n \approx 22000$ g/Mol
25	$8,34 \times 10^5$ (25,7)	$7,24 \times 10^5$ (25,7)	$1,89 \times 10^6$ (25,4)	$8,13 \times 10^5$ (26,0)
50	$4,67 \times 10^3$ (51,3)	$4,04 \times 10^3$ (51,5)	$1,12 \times 10^4$ (51,4)	$1,94 \times 10^4$ (51,7)
75	125 (75,4)	103 (75,4)	469 (74,6)	3898 (75,6)
100	9 (99,6)	7 (99,5)	21 (100,7)	587 (99,8)

Beispiel 17

[0049] Dieses Beispiel veranschaulicht Verarbeitungsvorteile bei einem hohen Polyimid-Gehalt, die bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erzielt werden können. Ein 250 ml Reaktionskolben wurde mit 60,0 g ULTEM 1010-1000 ($M_n = 22000$ g/Mol) beschickt. Zu dem Polyimid wurde EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (40,0 g) zugegeben, wobei ein 40/60 Gew.-%-Verhältnis von Epoxidharz/Polyimid bereitgestellt wurde. Der Reaktionskolben wurde mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet und mit Stickstoffgas durchgespült. Der Reaktionskolben wurde 12 Stunden bei 190°C erwärmt. Das Polymer zeigte sich in dem Epoxidharz vollständig gelöst; jedoch war das Produkt zu viskos, um bei einer sicheren Temperatur angesammelt zu werden.

[0050] Ein 250 ml Reaktionskolben wurde mit 60,0 g ULTEM-Oligomer 1 beschickt. Zu dem Oligomer wurde EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (40,0 g) zugegeben, wobei ein 40/60-Gewichtsverhältnis von Epoxidharz/Polyimid bereitgestellt wurde. Der Reaktionskolben wurde mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet und mit Stickstoffgas durchgespült. Der Reaktionskolben wurde 1 Stunde bei 190°C erwärmt. Das Oligomer löste sich vollständig in dem Epoxidharz. 190°C ist eine praktische obere Grenze zum Verarbeiten von typischen Epoxidharzen für Mischungen mit Polyimiden.

Tabelle 2

Polyimid	Imid-enthaltendes Material (Gew.-%)	Verfahrenszeit bei 190°C
ULTEM 1010-1000 (Vergleich) ($M_n \approx 22000$ g/Mol)	60	12 Stunden
ULTEM-Oligomer 1 ($M_n \approx 2800$ g/Mol)	60	1 Stunde

Beispiel 18

[0051] Dieses Beispiel veranschaulicht Verarbeitungsvorteile bei niedriger Temperatur, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erzielt werden können. Ein 250 ml Reaktionskolben wurde mit 20,0 g ULTEM 1010-1000 beschickt. Zu dem Epoxidharz wurde EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (80,0 g) zugegeben, wobei ein 80/20-Gew.-Verhältnis von Epoxidharz/Polyimid bereitgestellt wurde. Der Reaktionskolben wurde mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet und mit Stickstoffgas durchgespült. Der Reaktionskolben wurde 24 Stunden bei 150°C erwärmt. Das Polymer löste sich nicht vollständig in dem Epoxidharz.

[0052] Ein 250 ml Reaktionskolben wurde mit 20,0 g ULTEM-Oligomer 1 beschickt. Zu dem Epoxidharz wurde EPOXY RESEARCH RESIN RSL-1462 (80,0 g) zugegeben, wobei ein 80/20-Gew.-Verhältnis von Epoxidharz/Polyimidoligomer bereitgestellt wurde. Der Reaktionskolben wurde mit einem mechanischen Rührer ausgerüstet und mit Stickstoffgas durchgespült. Der Reaktionskolben wurde 35 Minuten bei 150°C erwärmt. Das Oligomer löste sich vollständig in dem Epoxidharz.

Tabelle 3

Polyimid	Imid-enthaltendes Material (Gew.-%)	Verfahrenszeit bei 150°C
ULTEM 1010-1000 (Vergleich) ($M_n \approx 22000$ g/Mol)	20	>24 Stunden
ULTEM-Oligomer 1 ($M_n \approx 2800$ g/Mol)	20	35 Minuten

Beispiel 19

[0053] Dieses Beispiel zeigt die Verwendung von erfindungsgemäßen Klebstofffilmen. Die Klebfestigkeit wurde unter Verwendung einer Modifizierung von ASTM D5868-95: "Standard Test Method for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding" gemessen.

[0054] Die nachstehenden Bedingungen/Modifizierungen wurden verwendet:

8.1.1 Die Testsubstrate waren entweder nicht beschichtete faserverstärkte Kunststoffsubstrate oder faserverstärkte mit einer handelsüblichen Löthülle beschichtete Kunststoffsubstrate.

8.1.2 Die faserverstärkten Kunststoffteile wurden zu flachen Abschnitten von 2,54 cm × 5,08 cm mit einer Dicke von 2,0 mm zugeschnitten.

8.2.1 Die Oberfläche wurde durch Abwischen mit Heptan und dann mit Aceton präpariert. Die Testsubstrate wurden dann 30 Minuten bei 200°C gebrannt.

8.3.1 Der Klebstofffilm war nominell 0,23 mm dick und wurde durch Laminieren bei 70°C aufgetragen.

8.3.2 Der Klebstoff wurde 30 Minuten bei 200°C an der Luft gehärtet.

8.3.3 Die Dicke der Bindungslinie wurde unter Verwendung eines 0,20 mm Drahtzwischenstücks auf 0,20 mm geregelt. Es wurden Bindehalter verwendet, um während der Härtung eine Befestigungskraft anzuwenden. Die Überlappungsscherung betrug 2,54 cm × 1,27 cm.

8.4.1 Der Testapparat war ein SINTECH MODEL 30-Zugtestapparat, der mit einem Zellenbelastungsmodell 3132 erhalten wurde, das von MTS Systems Corporation, Sintech Division of Cary, North Carolina erhältlich ist.

8.4.2 Die Belastungsgeschwindigkeit der Probe war 0,254 mm/Minute.

[0055] Die angegebenen Werte bedeuten Peak/Bruchspannung (Megapascal) und sie sind ein Durchschnitt von drei Testproben. In allen Fällen versagte das Substrat gegenüber dem Klebstoff.

Tabelle 4

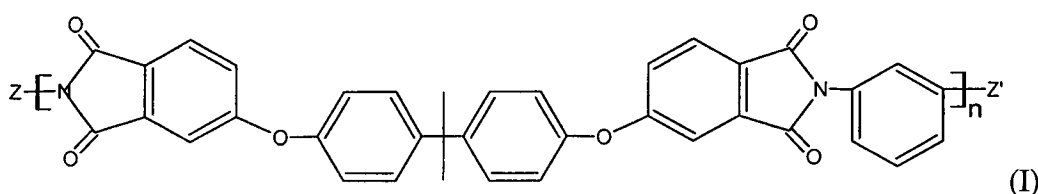
Beispiel	Verwendeter Klebstofffilm	Substrat	gehärtete Überlappungsscherungshaftung (Megapascal)
19a	Beispiel 13	FR406 Laminat	10,1
19b	Beispiel 14	FR406 Laminat	8,7
19c	Beispiel 15	FR406 Laminat	13,3

[0056] Demgemäß sollte der Schutzbereich der Erfindung nicht durch die veranschaulichten Ausführungsformen, sondern durch die beigefügten Ansprüche und ihre rechtlichen Äquivalente festgesetzt werden.

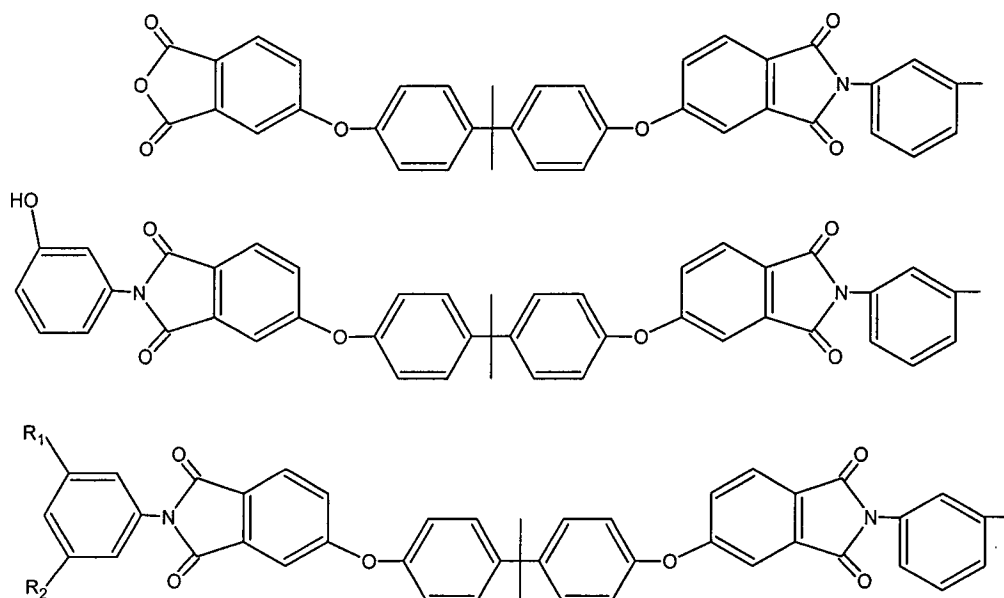
Patentansprüche

1. Hybridklebstoffzusammensetzung, umfassend:

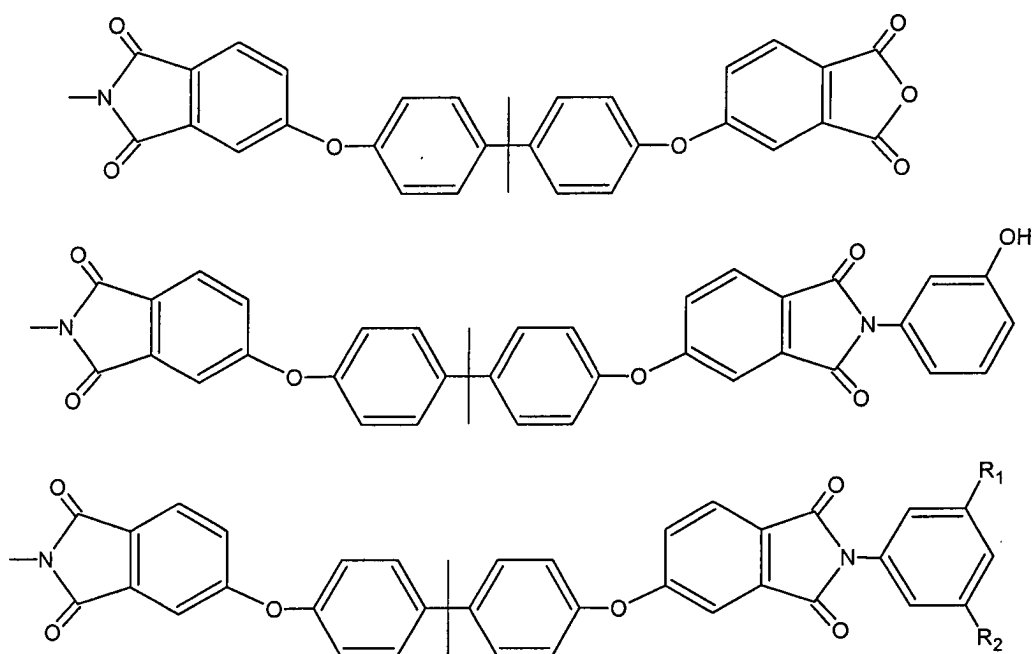
a) ein Polyimidoligomer mit einem Molekulargewicht (M_n) von weniger als etwa 8000 g/mol, wobei das Oligomer ein auf Wiederholungseinheiten basierendes Gerüst der Formel (I) aufweist:



wobei die Endgruppe Z ausgewählt ist aus:



und wobei die Endgruppe Z' ausgewählt ist aus:



wobei R_1 und R_2 unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, Halogenatomen, Alkylresten mit etwa 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyresten mit etwa 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Aminogruppen;

b) ein Epoxidharz; und

c) einen Epoxidhärter.

2. Hybridklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyimidoligomer in einer Menge von etwa 5 bis etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist.

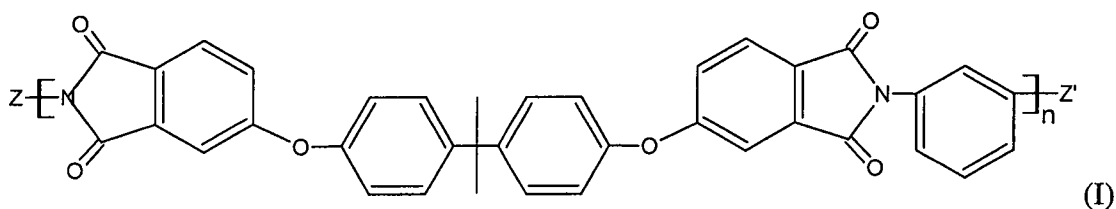
3. Hybridklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Epoxidharz ionisch rein ist. 4. Hybridklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Epoxidharz ein aromatisches Glycidylepoxid oder ein cycloaliphatisches Epoxid ist.

4. Hybridklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Epoxidhärter ein thermischer kationischer Katalysator, ein Hydrazinhärter, ein Anhydridhärter, ein Photokatalysator oder ein ionischer Katalysator ist.

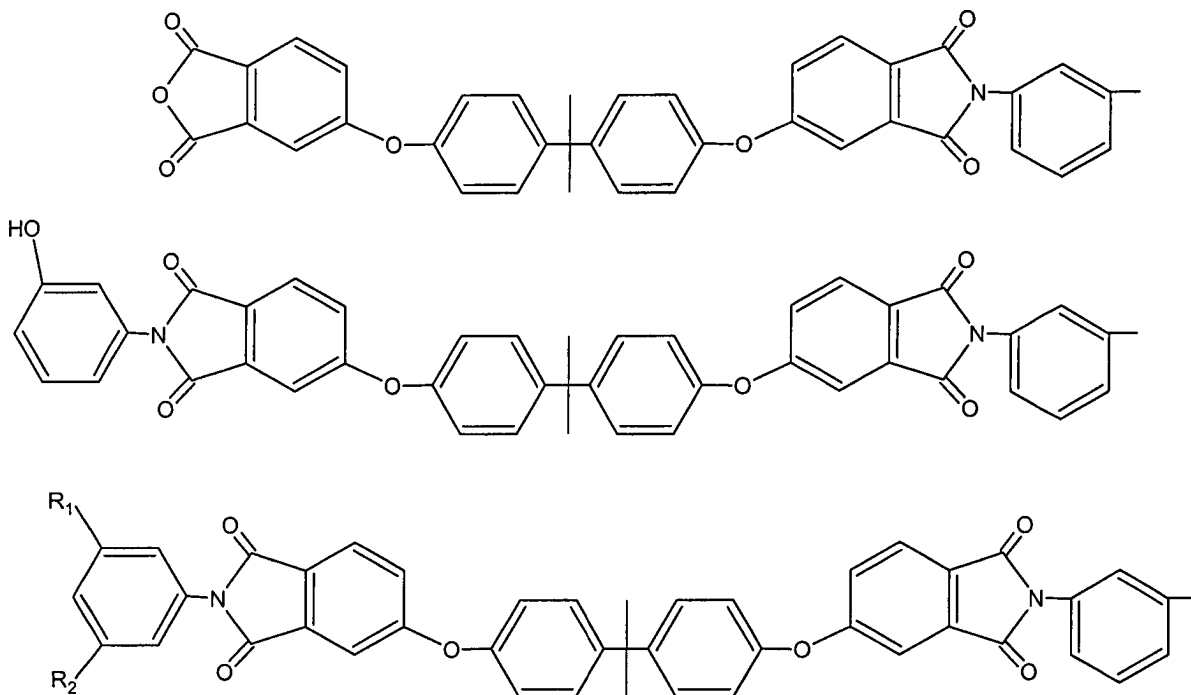
5. Hybridklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, die weiter elektrisch leitende Teilchen umfasst.

6. Lösungsmittelfreies Verfahren zur Herstellung einer katalytisch härtbaren Hybridklebstoffzusammensetzung, umfassend die Schritte:

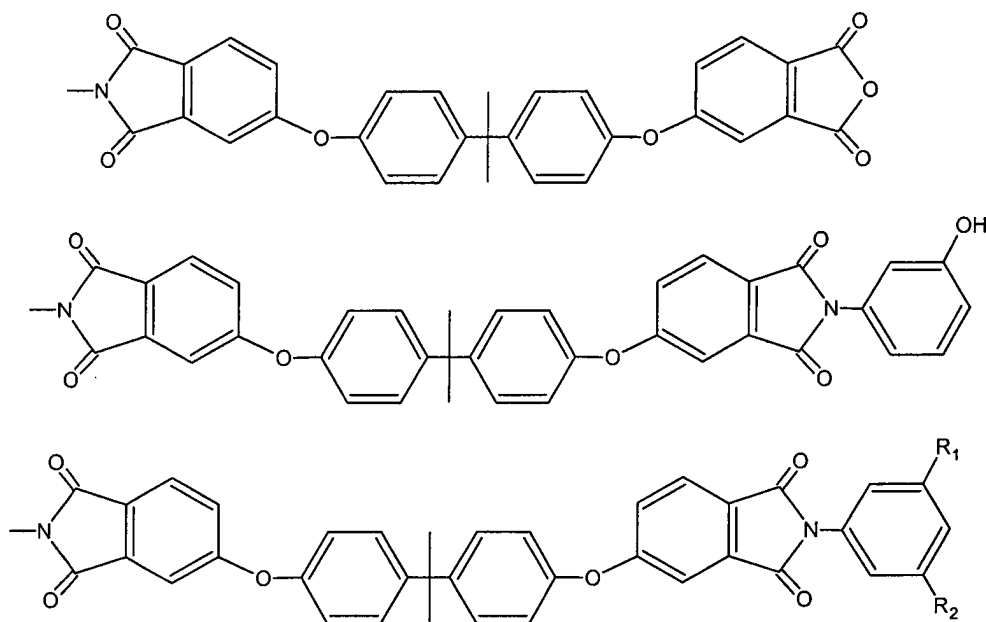
Bereitstellen eines Polyimidoligomers mit einem Molekulargewicht (M_n) von weniger als etwa 8000 g/mol, wobei das Oligomer ein auf Wiederholungseinheiten basierendes Gerüst der Formel (I) aufweist:



wobei die Endgruppe Z ausgewählt ist aus:



und wobei die Endgruppe Z' ausgewählt ist aus:



wobei R_1 und R_2 unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, Halogenatomen, Alkylresten mit etwa 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxyresten mit etwa 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Aminogruppen:

Bereitstellen eines Epoxidharzes und Lösen des Oligomers in dem Epoxidharz bei einer erhöhten Temperatur;

Bereitstellen eines Epoxidhärters; und

Kühlen des Epoxidharzes und des Oligomers auf eine Temperatur unterhalb der Aktivierungstemperatur des Katalysators und Mischen des Katalysators unter die Lösung.

7. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die erhöhte Temperatur größer ist als etwa 120 °C und wobei die Temperatur unterhalb der Aktivierungstemperatur des Katalysators weniger als etwa 120 °C beträgt.

8. Duroplast-Klebstoffzusammensetzung, umfassend das gehärtete Reaktionsprodukt der Hybridklebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1.

9. Trägermaterial, mindestens teilweise beschichtet mit der Zusammensetzung nach Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen