

(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

6. März 2014 (06.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/032962 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 79/02 (2006.01) *C09J 179/02* (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/066882

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. August 2013 (13.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 215 510.4

31. August 2012 (31.08.2012)

DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **BARRIAU, Emilie**; 11 White Cliff, Niguel, CA
92677, Laguna (US). **KREILING, Stefan**; Geschwister-
Scholl-Straße 32, 69214 Eppelheim (DE). **SCHÖNFELD,**
Rainer; Am Heidberg 29, 40627 Düsseldorf (DE).
DÖRING, Manfred; Bienwaldstraße 13, 76744 Wörth
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: FLAME-RETARDANT BENZOXAZINE-CONTAINING COMPOSITION

(54) Bezeichnung : FLAMMGESCHÜTZTE BENZOXAZIN-HALTIGE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The present invention relates to flame-retardant polymerizable compositions comprising at least one benzoxazine compound and particular phosphorus-containing polymers. The present invention further provides adhesives, sealants or coating materials comprising the inventive polymerizable composition, and polymerization products of said composition.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flammgeschützte polymerisierbare Zusammensetzungen, die mindestens eine Benzoxazin-Verbindung und bestimmte phosphorhaltige Polymere enthalten. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Klebstoffe, Dichtstoffe, oder Beschichtungsmittel, welche die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung umfassen, sowie Polymerisationsprodukte der genannten Zusammensetzung.



WO 2014/032962 A1

Flammgeschützte Benzoxazin-haltige Zusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flammgeschützte polymerisierbare Zusammensetzung, die mindestens eine Benzoxazin-Verbindung und bestimmte phosphorhaltige Polymere enthält. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Klebstoffe, Dichtstoffe, oder Beschichtungsmittel, welche die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung umfassen, sowie Polymerisationsprodukte der genannten Zusammensetzung.

Um einen ausreichenden Brandschutz gewährleisten zu können, ist es in vielen Anwendungsbereichen von entscheidender Bedeutung, dass die eingesetzten Kunststoffmaterialien flammhemmende Eigenschaften aufweisen.

Aufgrund ihrer guten inhärenten Brandsschutzeigenschaften eignen sich insbesondere Kunststoffmaterialien auf Basis von Benzoxazin-Verbindungen dazu, in sensiblen Anwendungsbereichen eingesetzt zu werden. Allerdings kann es erforderlich sein, die flammhemmenden Eigenschaften der jeweiligen Benzoxazin-basierten Materialien durch Zusatz weiterer Flammschutzmittel zu verbessern, um so ein optimales Eigenschaftsprofil zu erhalten.

In diesem Zusammenhang beschreibt die U.S.-Patentanmeldung US 2011/0257347 A1, sowie die Veröffentlichung von Hwang et al. im Journal of Applied Polymer Science, Vol. 110, 2413-2423 (2008) die Verwendung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phentren-10-oxid (DOPO) oder dessen Derivaten zur Verbesserung der Flammschutzeigenschaften von Benzoxazin-basierten Harzsystemen.

Neben der Verbesserung der Brandschutzeigenschaften ist es aber von entscheidender Bedeutung, dass andere Eigenschaften der Benzoxazin-basierten Harzsysteme durch das jeweilige Flammschutzmittel nicht negativ beeinflusst werden. So ist beispielsweise von Bisphenolen bekannt, dass diese die Polymerisationstemperatur von Benzoxazinharzen absenken und deren Polymerisationsreaktion in unerwünschter Weise beeinflussen bzw. beschleunigen können.

Viele polymere Flammschutzmittel führen hingegen dazu, dass andere physikalische Eigenschaften der ausgehärteten Benzoxazinharze, wie beispielsweise deren

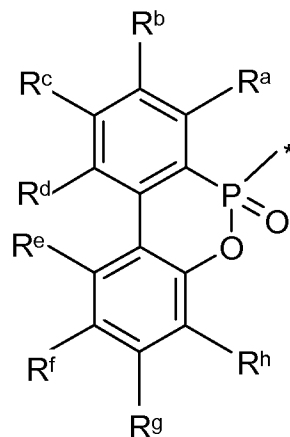
Temperaturbeständigkeit und/oder deren bruchmechanische Eigenschaften signifikant verschlechtert werden.

Ziel der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung einer flammgeschützten, polymerisierbaren Zusammensetzung auf Benzoxazinbasis, deren Polymerisationsverhalten nicht wesentlich durch das verwendete Flammschutzmittel beeinflusst wird. Weiterhin sollte das Flammschutzmittel auch bei niedrigen Konzentrationen einen effektiven Flammschutz gewährleisten und nicht die Temperaturbeständigkeit und/oder die bruchmechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung verschlechtern.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte phosphorhaltige Polymere auf Basis von Polycarbonsäure(thio)estern und/oder Polycarbonsäureamiden in der Lage sind, einer Benzoxazinharzmatrix einen effektiven Flammschutz zu verleihen, wobei gute Brandschutzeigenschaften selbst bei niedrigen Additivgehalten erreicht werden. Die phosphorhaltigen Polymere beeinflussen dabei das Polymerisationsverhalten der jeweiligen Zusammensetzungen nicht wesentlich. Weiterhin bleiben die bruchmechanischen Eigenschaften und/oder die Temperaturbeständigkeit der gehärteten Zusammensetzung weitestgehend erhalten oder werden sogar verbessert.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend

- a) mindestens eine Benzoxazin-Verbindung und
- b) mindestens ein phosphorhaltiges Polymer ausgewählt aus Polycarbonsäure(thio)estern oder Polycarbonsäureamiden, wobei das phosphorhaltige Polymer mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel (I) umfasst,



Formel (I)

wobei R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Aralkyl, Halogen, Cyanid, Thiol, Amin, Carboxyl oder Acyl.

Die polymerisierbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eignen sich im besonderen Maße zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtstoffen oder Beschichtungsmitteln, sowie zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, die eine Schicht oder ein Bündel von Fasern, wie beispielsweise Kohlefasern, umfassen.

Daher sind Klebstoffe, Dichtstoffe oder Beschichtungsmittel, welche die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung umfassen, ebenso Gegenstand der vorliegenden Erfindung, wie das Polymerisationsprodukt der jeweiligen erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei das genannte Polymerisationsprodukt eine Schicht oder ein Bündel von Fasern, wie beispielsweise Kohlefasern umfassen kann.

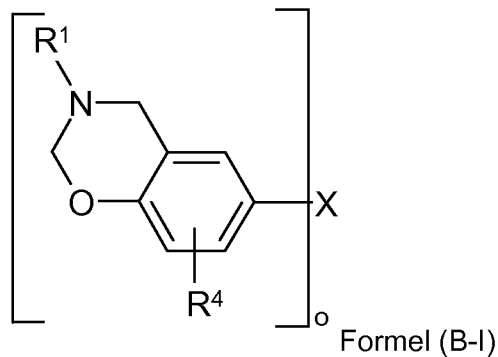
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein elektronisches Bauteil, welches die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung oder deren Polymerisationsprodukt umfasst.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines oder mehrerer der vorgenannten phosphorhaltigen Polymere als Flammenschutzmittel für Benzoxazin-Verbindungen oder als Flammenschutzmittel für deren Polymerisationsprodukte.

Die Benzoxazin-Verbindung der vorliegenden Erfindung ist ein Monomer, Oligomer oder Polymer, das zumindest eine Benzoxazingruppe umfasst. Bevorzugte Monomere können bis zu vier Benzoxazingruppen aufweisen. Es können sowohl einzelne Monomere als auch Mischungen von zwei oder mehr Monomeren verwendet werden.

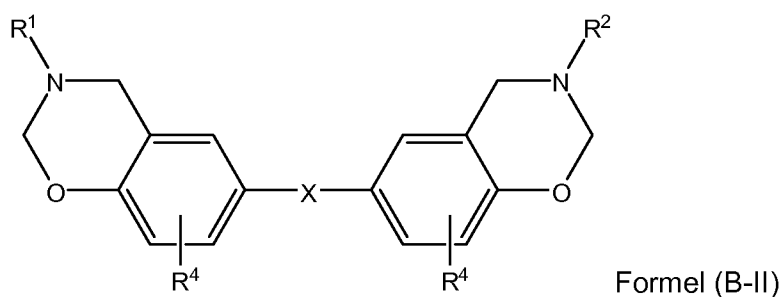
Im Folgenden sind einige Benzoxazin-Verbindungen aufgeführt, die bis zu vier Benzoxazingruppen umfassen.

Geeignete Benzoxazin-Verbindungen werden vorzugsweise durch Formel (B-I) beschrieben,



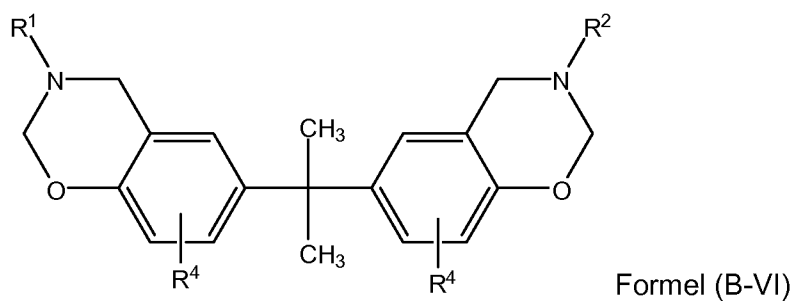
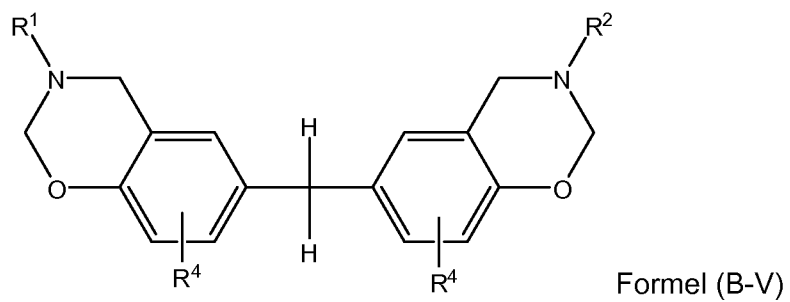
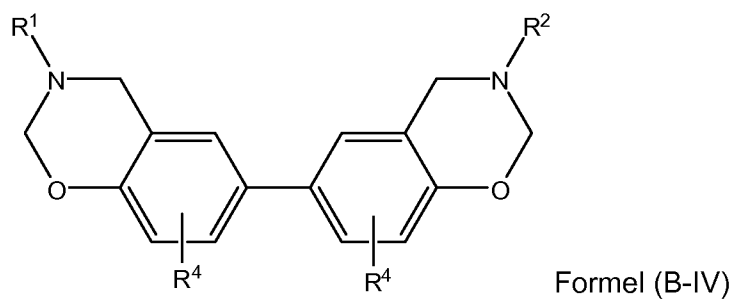
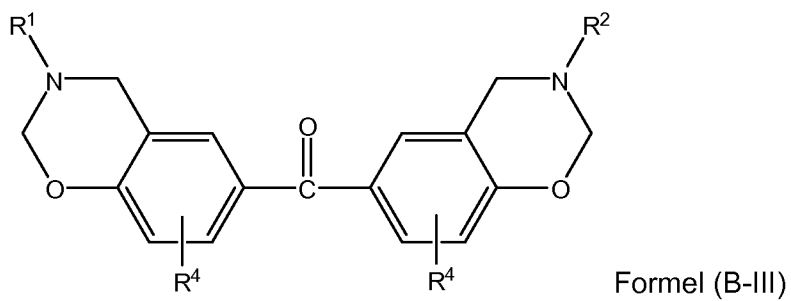
wobei o eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Alkyl (für o = 1), Alkylen (für o = 2 bis 4), Sauerstoff (für o = 2), Thiol (für o = 1), Schwefel (für o = 2), Sulfoxid (für o = 2), Sulfon (für o = 2) und einer direkten, kovalenten Bindung (für o = 2), R¹ ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl und Aryl und R⁴ ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl und Alkenyl, oder R⁴ ein divalenter Rest ist, der aus der Benzoxazin-Struktur eine entsprechende Naphthoxazin-Struktur macht.

Besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (B-I) werden durch Formel (B-II) repräsentiert,



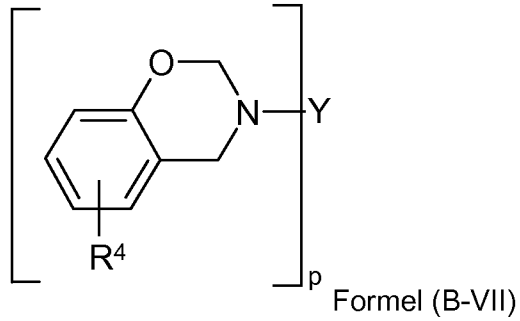
wobei X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus CH₂, C(CH₃)₂, C=O, O, S, S=O, O=S=O und einer direkten, kovalenten Bindung, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jeweils ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl oder i-Butyl, Alkenyl, insbesondere Allyl, und Aryl und die Substituenten R⁴ gleich oder verschieden sind und jeweils ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl und Alkenyl, oder R⁴ jeweils ein divalenter Rest ist, der aus der Benzoxazin-Struktur eine entsprechende Naphthoxazin-Struktur macht.

Bevorzugte Benzoxazin-Verbindungen gemäß Formel (B-II) sind beispielsweise Benzoxazin-Verbindungen gemäß Formel (B-III) bis (B-VI),



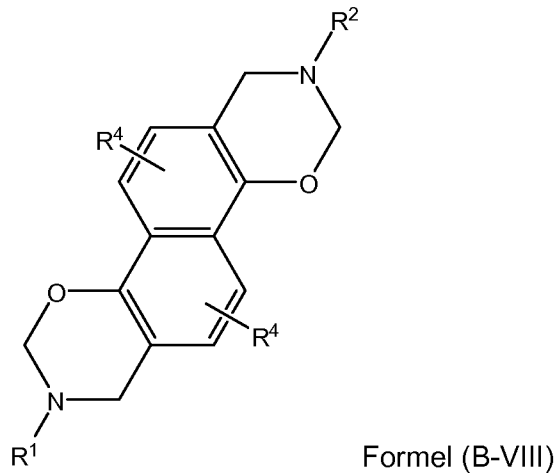
wobei R¹, R² und R⁴ wie oben definiert sind.

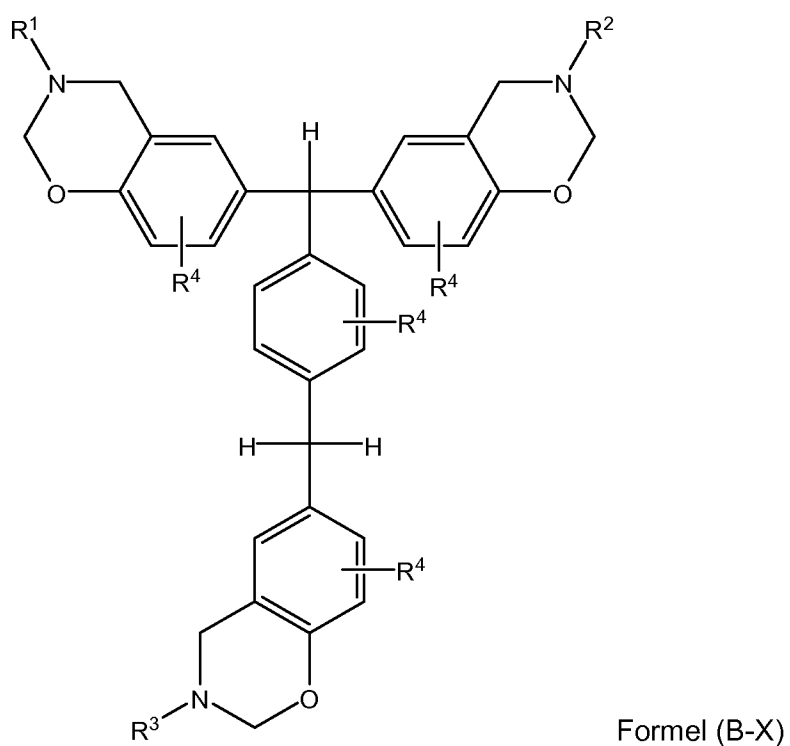
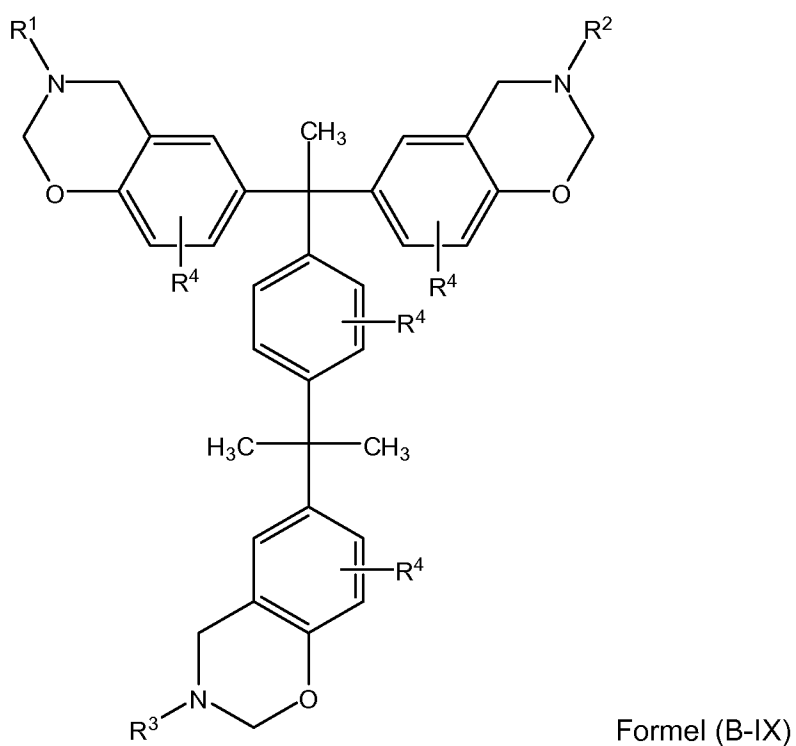
Bevorzugte Benzoxazin-Verbindungen sind weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel (B-VII),



wobei $p = 2$ ist und Y ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Biphenyl, Diphenylmethan, Diphenylisopropan, Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxid, Diphenylsulfon, Diphenylketon und R^4 wie oben definiert ist.

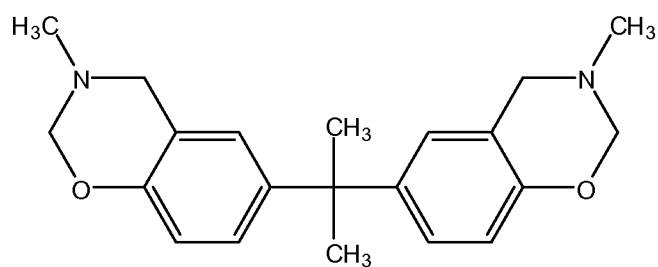
Ebenfalls bevorzugte Benzoxazin-Verbindungen sind weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel (B-VIII) bis (B-X),



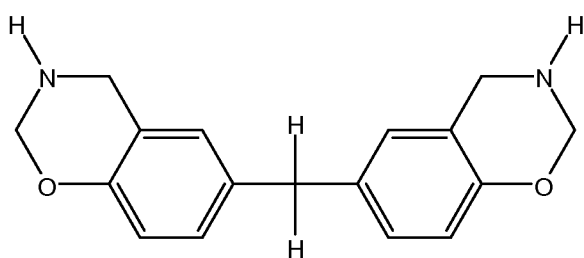


wobei R¹, R² und R⁴ wie oben definiert sind und R³ wie R¹ oder R² definiert ist.

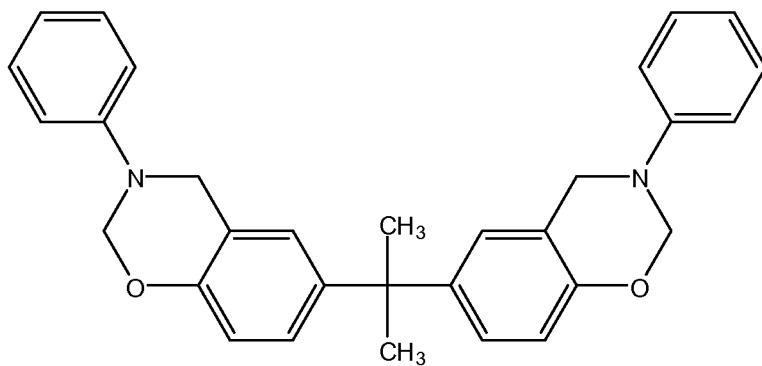
Geeignete Benzoxazin-Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise die folgenden Verbindungen:



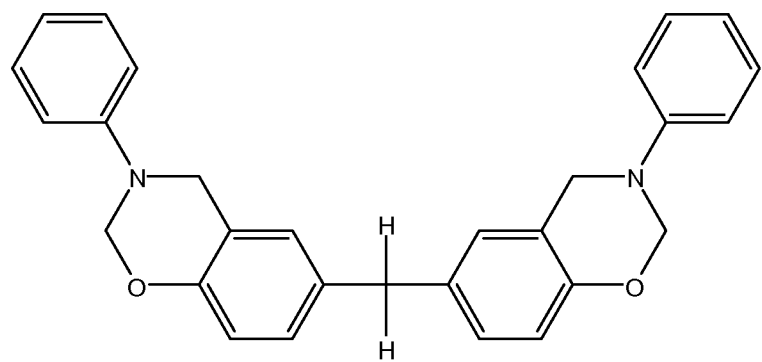
Formel (B-XI)



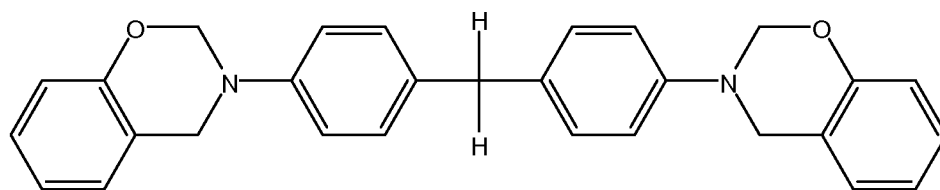
Formel (B-XII)



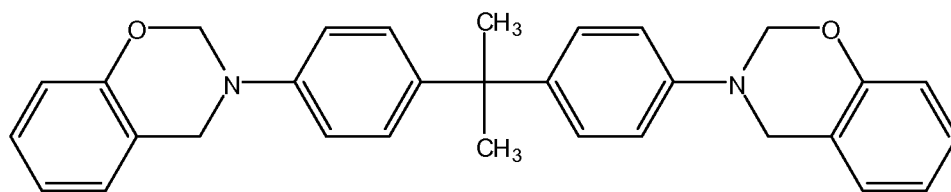
Formel (B-XIII)



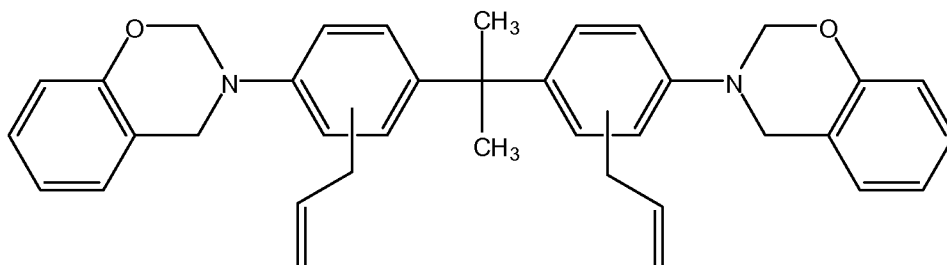
Formel (B-XIV)



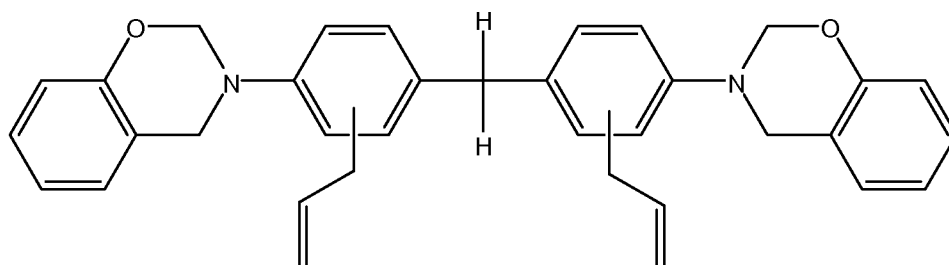
Formel (B-XV)



Formel (B-XVI)

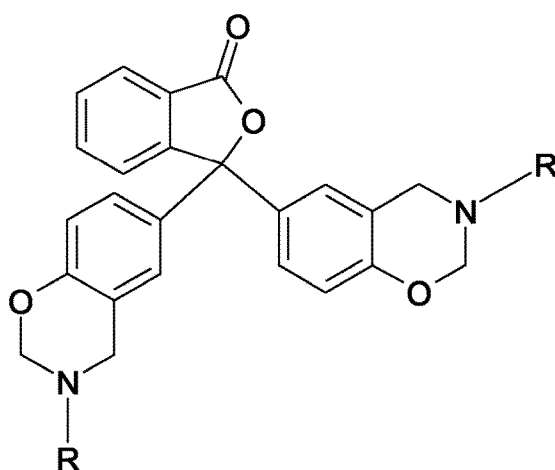


Formel (B-XVII)



Formel (B-XVIII)

Eine weitere Benzoxazin-Verbindung, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, wird ausgewählt aus Verbindungen der Formel (B-XIX),



(B-XIX)

wobei jedes R in Formel (B-XIX) unabhängig voneinander ausgewählt wird aus Allyl, Aryl, C₁-C₈ Alkyl und C₃-C₈ Cycloalkyl. Die vorgenannten Gruppen können substituiert oder unsubstituiert vorliegen, wobei geeignete Substituenten beispielsweise ausgewählt werden aus Amino, Allyl und C₁-C₈ Alkyl. Vorzugsweise sind alle Reste R in Formel (B-XIX) identisch, wobei R insbesondere für eine Phenylgruppe steht.

Benzoxazin-Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind kommerziell erhältlich und werden u.a. von Huntsman Advanced Materials; Georgia-Pacific Resins, Inc. und Shikoku Chemicals Corporation, Chiba, Japan vertrieben.

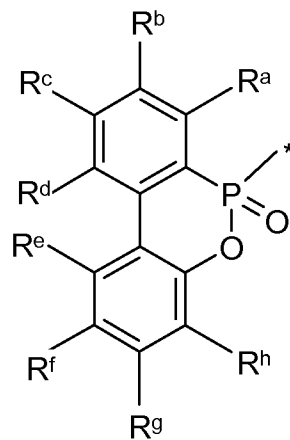
Ungeachtet dessen können die Benzoxazin-Verbindungen der vorliegenden Erfindung auch durch Umsetzung einer phenolischen Verbindung, etwa Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S oder Thiophenol mit einem Aldehyd, etwa Formaldehyd, in Gegenwart eines primären Alkyl- oder Arylamins erhalten werden. Geeignete Herstellverfahren werden beispielsweise im US-Patent US 5,543,516, insbesondere in den Beispielen 1 bis 19 in den Spalten 10 bis 14 offenbart, wobei die Reaktionszeit der entsprechenden Umsetzung je nach Konzentration, Reaktivität und Reaktionstemperatur von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dauern kann. Weitere Herstellungsmöglichkeiten der Benzoxazin-Verbindungen der vorliegenden Erfindung können den US-Patenten US 4,607,091, US 5,021,484 und US 5,200,452 und der internationalen Patentanmeldung WO 2006/035021 A1 entnommen werden.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung kann nur eine Benzoxazin-Verbindung oder eine Mischung verschiedener Benzoxazin-Verbindungen enthalten.

Der Anteil der Benzoxazin-Verbindung an der Gesamtmenge der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 90 Gew.-% und überaus bevorzugt von 60 bis 80 Gew.-%.

Unter dem oben genannten Anteil der Benzoxazin-Verbindung wird der Gesamtanteil aller in der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung enthaltenen Benzoxazin-Verbindungen verstanden.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens ein phosphorhaltiges Polymer als Flammenschutzmittel, das ausgewählt wird aus Polycarbonsäure(thio)estern oder Polycarbonsäureamiden, wobei das phosphorhaltige Polymer mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel (I) umfasst,



Formel (I)

wobei R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Aralkyl, Halogen, Cyanid, Thiol, Amin, Carboxyl oder Acyl. Insbesondere ist es bevorzugt, dass mindestens sechs der Reste R^a bis R^h für Wasserstoff stehen, wobei besonders bevorzugt jeder der Reste R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h für Wasserstoff steht.

Unter einem "phosphorhaltigem Polymer" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden, die mindestens ein Phosphoratom aufweist und aus mindestens zwei Monomereinheiten, vorzugsweise mindestens zehn Monomereinheiten und überaus bevorzugt mindestens zwanzig Monomereinheiten aufgebaut ist.

Unter der Bezeichnung "Polycarbonsäure(thio)ester" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl ein Polycarbonsäureester als auch ein Polycarbonsäurethioester verstanden.

Der Begriff "Polycarbonsäureester" bezeichnet im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Polymer mit Esterfunktionen in der Hauptkette, das beispielsweise in einer Polykondensationsreaktion durch Umsetzung einer Polycarbonsäure mit einem Polyol erhalten werden kann.

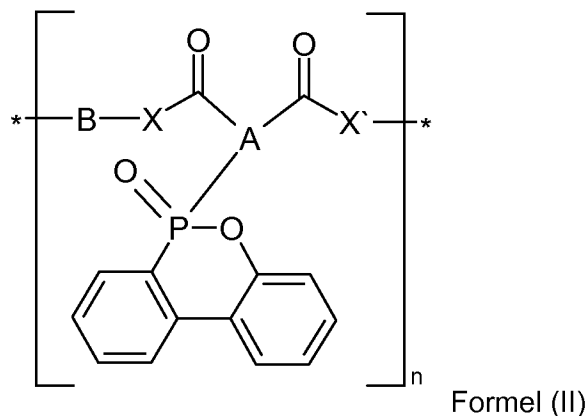
Der Begriff "Polycarbonsäurethioester" bezeichnet im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Polymer mit Thioesterfunktionen in der Hauptkette, das beispielsweise in einer Polykondensationsreaktion durch Umsetzung einer Polycarbonsäure mit einem Polythiol erhalten werden kann.

Der Begriff "Polycarbonsäureamid" bezeichnet im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Polymer mit Amidfunktionen in der Hauptkette, das beispielsweise in einer

Polykondensationsreaktion durch Umsetzung einer Polycarbonsäure mit einem Polyamin erhalten werden kann.

Zur Optimierung des Polymerisationsverhaltens der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung und/oder zur Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Polymerisationsproduktes kann es vorteilhaft sein, phosphorhaltige Polymere zu verwenden, die über eine oder mehrere endständige funktionelle Gruppen verfügen, die unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, Amingruppen, Thiolgruppen, Phosphinsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen. Phosphorhaltige Polymere, die eine oder mehrere endständige Hydroxylgruppen tragen, sind im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt. Überaus bevorzugt sind phosphorhaltige Polymere, die als endständige funktionelle Gruppen ausschließlich Hydroxylgruppen aufweisen.

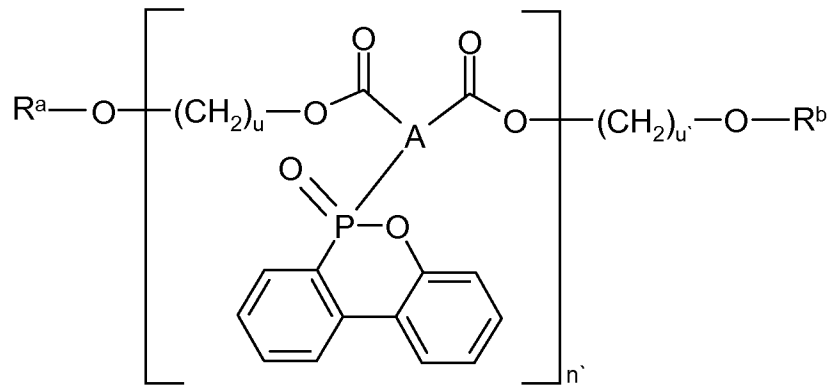
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das phosphorhaltige Polymer eine oder mehrere Struktureinheiten der allgemeinen Formel (II),



wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 10000 ist, X und X' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-O-$, $-S-$ oder $-NH-$, A eine trivalente Verbindungsgruppe ist, die 1 bis 100 C-Atome umfasst und B eine divalente Verbindungsgruppe ist, die 2 bis 100 C-Atome umfasst.

Die divalente Verbindungsgruppe B ist vorzugsweise eine lineare oder verzweigte Gruppe, die ausgewählt wird aus Alkylengruppen, Polyoxyalkylengruppen, Arylengruppen oder aus deren beliebigen Kombinationen.

Besonders bevorzugte phosphorhaltige Polymere der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III),



Formel (III)

wobei n' eine ganze Zahl von 2 bis 1000 ist, u und u' unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 4 stehen, A eine trivalente Verbindungsgruppe ist, die 1 bis 100 C-Atome umfasst und R^a und R^b unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff, Alkyl oder Acyl. Besonders bevorzugt stehen R^a und R^b für Wasserstoff.

Bei der trivalenten Verbindungsgruppe A aus Formel (II) und (III) handelt es sich vorzugsweise um eine verzweigte aliphatische Gruppe, die vorzugsweise 2 bis 5 C-Atome, insbesondere 3 C-Atome aufweist.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des phosphorhaltigen Polymers ist vorzugsweise größer als etwa 20000 g/mol, wobei phosphorhaltige Polymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von 25000 g/mol bis 100000 g/mol aufgrund der guten Kompatibilität und der effizienten Flammsechzeigenschaften besonders bevorzugt sind. Sofern nicht anders vermerkt, wird das zahlenmittlere Molekulargewicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt.

Der Phosphorgehalt des erfindungsgemäß eingesetzten phosphorhaltigen Polymers kann in einem breiten Bereich variiert werden. Zur Erzielung optimaler Flammsechzeigenschaften beträgt der Phosphorgehalt, bezogen auf die Gesamtmenge des phosphorhaltigen Polymers, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%.

Aufgrund der hohen Effektivität des erfindungsgemäß eingesetzten phosphorhaltigen Polymers können sehr gute Flammsechzeigenschaften selbst bei niedrigen Phosphorgehalten realisiert werden, so dass der Gesamtphosphorgehalt der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung vorzugsweise zwischen 0,01 und 1,5 Gew.-% liegt.

Um neben einer guten Kompatibilität zur Benzoxazinharzmatrix auch gute bruchmechanischen Eigenschaften und/oder eine gute Temperaturbeständigkeit zu erreichen, ist es für die vorliegende Erfindung von entscheidender Bedeutung, dass das phosphorhaltige Polymer ausgewählt wird aus Polycarbonsäure(thio)estern oder Polycarbonsäureamiden. Insbesondere ist es vorteilhaft, dass das erfindungsgemäß eingesetzte phosphorhaltige Polymer ein Polycarbonsäureester ist, da mit Hilfe dieser Polymere eine besonders gute Temperaturbeständigkeit und/oder gute bruchmechanische Eigenschaften realisiert werden können.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können die bruchmechanischen Eigenschaften durch Ermittlung des Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} (Critical Stress Intensity Factor) und der Bruchenergie G_{Ic} (Critical Energy Release Rate) bestimmt werden. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} (Critical Stress Intensity Factor) und die Bruchenergie G_{Ic} (Critical Energy Release Rate) können gemäß ASTM D5045-96 unter Verwendung des so genannten "single etch notch bending (SENB)" bestimmt werden, wobei jeweils ein Probenkörper der Größe 56 mm x 12.7 mm x 3.2 mm verwendet wird.

Geeignete phosphorhaltige Polymere sind kommerziell erhältlich und werden beispielsweise von der Firma Schill+Seilacher AG unter dem Handelsnamen Ukanol FR 80 vertrieben.

Die phosphorhaltigen Polymere können auch nach jedem geeigneten Verfahren hergestellt werden. Ein mögliches Herstellungsverfahren beruht auf der Umsetzung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid oder dessen Derivaten mit ungesättigte Verbindungen aus der Gruppe der mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Anhydriden. Das so gebildete Additionsprodukt kann mit entsprechenden Polyolen, Polyaminen und/oder Polythiolen in einer Polykondensationsreaktion zu den entsprechenden phosphorhaltigen Polycarbonsäure(thio)estern und/oder Polycarbonsäureamiden der vorliegenden Erfindung umgesetzt werden. Geeignete Polyole sind beispielsweise aliphatische Diole, die vorzugsweise ausgewählt werden aus Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Hexandiol, 1,10-Decandiol oder aus deren Mischungen. Beispiele für geeignete Herstellungsverfahren können der europäischen Patentanmeldung EP 2 090 618 A2 in den Absätzen [0015] bis [0020] und der internationalen Patentanmeldung WO 2009/109347 A1 entnommen werden.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung kann ein phosphorhaltiges Polymer oder eine Mischung mehrerer der vorgenannten phosphorhaltigen Polymere enthalten.

Der Anteil des phosphorhaltigen Polymers an der Gesamtmenge der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und überaus bevorzugt 1 bis 7,5 Gew.-%. Unter dem vorgenannten Anteil des phosphorhaltigen Polymers wird im Sinne der vorliegenden der Gesamtanteil aller in der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung enthaltenen phosphorhaltigen Polymere verstanden.

In einer Ausführungsform umfasst die polymerisierbare Zusammensetzung als polymerisierbare Harzkomponente nur eine oder mehrere Benzoxazin-Verbindungen. Für bestimmte Anwendungszwecke kann es aber vorteilhaft sein, dass die polymerisierbare Zusammensetzung zusätzlich weitere polymerisierbare Harzkomponenten umfasst. Geeignete Verbindungen können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Epoxidharze, Polyurethanharze, Polyesterharze, Polyamidharze oder Phenolharze oder aus deren beliebigen Mischungen.

Unter einem „Epoxidharz“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Harz-Zusammensetzung verstanden, die auf der Basis von Epoxidverbindungen oder epoxidhaltigen Verbindungen gebildet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Epoxidverbindungen oder epoxidhaltigen Verbindungen des Epoxidharzsystems der polymerisierbaren Zubereitung sowohl oligomere als auch monomere Epoxidverbindungen sowie Epoxide vom polymeren Typ umfassen und können aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Verbindungen darstellen.

Geeignete Epoxidharze im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise vorzugsweise ausgewählt aus Epoxidharzen vom Bisphenol-A-Typ, Epoxidharzen vom Bisphenol-S-Typ, Epoxidharzen vom Bisphenol-F-Typ, Epoxidharzen vom Phenol-Novolak-Typ, Epoxidharzen vom Cresol-Novolak-Typ, epoxidierten Produkten zahlreicher Dicyclopentadien-modifizierter Phenolharze, erhältlich durch Umsetzung von Dicyclopentadien mit zahlreichen Phenolen, epoxidierte Produkte von 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenol, aromatische Epoxidharze wie Epoxidharze mit Naphthalin-Grundgerüst und Epoxidharze mit Fluoren-Grundgerüst, aliphatische Epoxidharze, alicyclische

Epoxidharze wie 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxy cyclohexyl)adipat und Epoxidharzen mit mindestens einem Heteroring.

Insbesondere umfassen die Epoxidharze Octadecylenoxid, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Glycidol, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxy cyclohexen-carboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexencarboxylat, Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat, Bis(2,3-epoxy-cyclopentyl)ether, aliphatisches, Dipentendioxid, epoxidiertes Polybutadien (z.B. Krasol Produkte von Sartomer), Epoxidfunktionalität enthaltendes Siliconharz, flammhemmende Epoxidharze (z.B. "DER-580", Bis(3,4-epoxy cyclohexyl)adipat, 2-(3,4-Epoxy cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy) cyclohexan-meta-dioxan, Vinylcyclohexenmonoxid und 2-Epoxyhexadecan.

Besonders bevorzugte Epoxidharze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind cycloaliphatische Epoxidharze, die kommerziell beispielsweise unter dem Handelsnamen CY179 (Huntsman), ACHWL CER 4221 (Achiewell, LLC) oder Cyracure 6105/6110 (DOW Chemical) erhältlich sind.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung kann nur ein Epoxidharz oder eine Mischung mehrerer der vorgenannten Epoxidharze enthalten.

Sofern vorhanden, beträgt der Anteil des Epoxidharzes an der Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzung vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% und überaus bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%. Unter dem vorgenannten Anteil des Epoxidharzes wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Gesamtanteil aller in der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung enthaltenen Epoxidharze verstanden.

Die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung kann neben den oben beschriebenen Komponenten auch ein oder mehrere Additive enthalten, die vorzugsweise ausgewählt werden aus Füllstoffen, Weichmachern, Reaktivverdünnern, Schlagzähmodifizierungsmitteln, Rheologiehilfsmitteln, Netzmitteln, Alterungsschutzmitteln, Stabilisatoren, Farbpigmente oder deren Mischungen

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen umfassen oder bestehen aus, bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzung:

- a) 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens einer Benzoxazin-Verbindung,

- b) 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Polymers der vorliegenden Erfindung,
- c) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines Epoxidharzes, insbesondere mindestens eines cycloaliphatischen Epoxidharzes und
- d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines Additivs.

Insbesondere ist es vorteilhaft, dass die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung im Wesentlichen halogenfrei ist. Der Begriff "im Wesentlichen halogenfrei" bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass der Anteil von Halogenatomen an der Gesamtmenge der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung weniger als etwa 0,1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 0,01 Gew.-% und insbesondere weniger als etwa 0,001 Gew.-% beträgt. Geringe Restmengen an Halogen-haltigen Verbindungen können beispielsweise durch das verwendete Lösungsmittel oder durch den eingesetzten Initiator in die polymerisierbare Zusammensetzung eingebracht werden. Obwohl in diesen Zusammensetzungen Halogen-Restmengen vorhanden sind, beeinflussen diese geringen Restmengen nicht die physikalischen Eigenschaften der fertigen Zusammensetzungen, beispielsweise im Hinblick auf deren Flammhemmeigenschaften, Abschälfestigkeit und dielektrischen Eigenschaften.

Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn die polymerisierbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung vollkommen frei von halogenhaltigen Flammschutzmitteln ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das Polymerisationsprodukt der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung.

Im Rahmen der Polymerisation der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung findet eine Polymerisation der enthaltenen Benzoxazin-Verbindungen statt. Diese kann bei erhöhten Temperaturen nach einem selbst-initiiierenden Mechanismus (thermische Polymerisation) oder durch Zugabe von kationischen Initiatoren erfolgen.

Geeignete kationische Initiatoren sind beispielsweise Lewissäuren oder andere kationische Initiatoren, wie beispielsweise Metallhalogenide, Organometall-Reagenzien, wie Metalloporphyrine, Methyltosylate, Methyltriflate oder Trifluorsulfonsäuren. Ebenso können basische Reagenzien verwendet werden, um die Polymerisation der enthaltenen Benzoxazin-Verbindung(en) zu initiieren. Geeignete basische Reagenzien können beispielsweise ausgewählt werden aus Imidazol oder Imidazolderivaten.

Vorzugsweise erfolgt die thermische Polymerisation der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung bei Temperaturen von 150 bis 300°C, insbesondere bei Temperaturen von 160 bis 220°C. Durch die Verwendung der oben genannten Initiatoren und/oder anderer Reagenzien kann die Polymerisationstemperatur auch niedriger liegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umbettet das erfindungsgemäße Polymerisationsprodukt eine Schicht oder ein Bündel von Fasern, wobei die Fasern vor der Härtung (Polymerisation) mit der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung behandelt werden. Durch die anschließende Härtung wird ein faserverstärkter Verbundwerkstoff erhalten.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerisationsproduktes der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung, wobei die genannte Zusammensetzung eine Schicht oder ein Bündel von Fasern umbettet und die Fasern vor der Härtung mit der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung behandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Schritte:

- a) Bereitstellung einer Schicht oder eines Bündels von Fasern;
- b) Bereitstellung der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung;
- c) Erzeugung eines Verbundsystems durch Behandlung einer Schicht oder eines Bündels von Fasern mit der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung;
- d) Gegebenenfalls Entfernung einer überschüssigen Menge der polymerisierbaren Zusammensetzung vom Verbundsystem; und
- e) Durchführung einer Polymerisationsreaktion, indem das Verbundsystem erhöhter Temperatur und vorzugsweise einem erhöhten Druck ausgesetzt wird.

Unter dem Begriff "erhöhte Temperatur" sind im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Temperaturen von 40°C bis 300°C, besonders bevorzugt von 50°C bis 280°C und überaus bevorzugt von 80°C bis 250°C zu verstehen.

Die genannten Fasern werden vorzugsweise ausgewählt aus Glasfasern, Kohlefasern, Aramidfasern, Borfasern, Aluminiumoxidfasern oder Siliciumcarbidfasern. Es können zwei oder mehr dieser Fasertypen als Gemisch verwendet werden. Um ein Produkt mit

geringerem Gewicht und höherer Haltbarkeit herzustellen, ist die Verwendung von Kohlefasern besonders bevorzugt.

Die Schicht oder das Bündel von Fasern sind im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht auf eine bestimmte Form oder Anordnung festgelegt und so können z. B. lange Fasern, die in eine Richtung parallel gelegt sind, Towgarne, Gewebe (Stoff), Matten, Strickgewebe oder Borten verwendet werden.

Die nach dem genannten Verfahren hergestellten faserverstärkten Verbundwerkstoffe können auf Grund ihres geringen Gewichts und hohen strukturellen Festigkeit beispielsweise im Flugzeugbau oder in der Automobilindustrie verwendet werden.

Bei der Herstellung der faserverstärkten Verbundwerkstoffe der vorliegenden Erfindung kann generell auf jedes bekannte Herstellungsverfahren aus dem Stand der Technik zurückgegriffen werden.

In einem weit verbreiteten Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen werden Prepregs oder Towpregs aus Fasern (Verstärkungsfasern) und ungehärteten polymerisierbaren Zusammensetzungen als Zwischenprodukt hergestellt, die dann handlaminieren und wärmegehärtet werden.

Im Harzinjektionsverfahren (RTM, resin transfer molding) wird eine flüssige wärmehärtbare polymerisierbare Zusammensetzung ggf. unter Druck in ein in einer Form befindliches Verstärkungsfasersubstrat eingespritzt und dieses dann wärmegehärtet, um einen faserverstärkten Verbundwerkstoff zu erhalten. Alternativ dazu kann ein in einer offenen Form befindliches Verstärkungsfasersubstrat mit einem Vakuumbeutel abgedeckt werden, so dass beim Einspritzen der polymerisierbaren Zusammensetzung abgesaugt werden kann. Letzteres Verfahren wird auch als vakuumunterstütztes Harzinjektionsverfahren (VaRTM) bezeichnet.

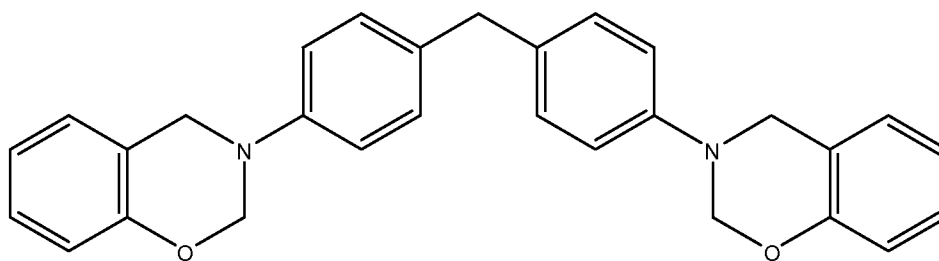
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Klebstoff, Dichtstoff oder Beschichtungsmittel, welches die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung umfasst.

Aufgrund der vorteilhaften Kombination aus guten Brandschutzeigenschaften mit einer geringen Schrumpfungstendenz und einer hohen thermischen Belastbarkeit, können die erfindungsgemäße Zusammensetzung sowie deren Polymerisationsprodukte in besonders vorteilhafter Weise zur Herstellung elektronsicher Bauteile verwendet werden. Ein weiterer

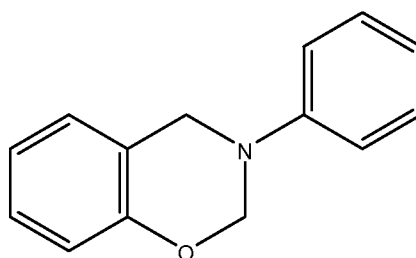
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein elektronisches Bauteil, das die erfindungsgemäße polymerisierbare Zusammensetzung oder deren Polymerisationsprodukt umfasst. Geeignete elektronische Bauteile können beispielsweise ausgewählt werden aus integrierten Schaltungen, Halbleitereinheiten, Solarzellen, Solarmodulen oder Leuchtdioden.

Beispiele

Als Benzoxazin-Verbindung (Box) wurde eine Mischung zweier Benzoxazin-Verbindungen verwendet, die bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung zu 60 Gew.-% aus Box-I und zu 40 Gew.-% aus Box-II bestand.



Box-I



Box-II

Die Herstellung der polymerisierbaren Zusammensetzung erfolgte, indem in einer geeigneten Vorrichtung die oben gezeigten Benzoxazin-Verbindungen Box-I und Box-II und das cycloaliphatische Epoxidharz CER 4221 der Firma Achiewell Inc. vorgelegt wurden. Unter Rühren wurde die entsprechende Menge des phosphorhaltigen Polyesters Ukanol FR80 der Firma Schill+Seilacher AG und ggf. weitere Additive bzw. Initiatoren zugesetzt. Die Mischung wurde unter Rühren im Vakuum (< 10 mbar) bei 80°C für 15 bis 30 Minuten homogenisiert und anschließend in geschlossenen Behältnissen gelagert.

Tabelle 1 zeigt die Anteile der einzelnen Bestandteile an den polymerisierbaren Zusammensetzungen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzung.

Tabelle I: Polymerisierbare Zusammensetzungen

Polymerisierbare Zusammensetzung	Box-I+Box-II [Gew.-%]	CER 4221 [Gew.-%]	Ukanol FR80 [Gew.-%]
1 (Ref.)	75	25	-
2	73,12	24,38	2,50
3	71,25	23,75	5,00

Die polymerisierbaren Zusammensetzungen wurden in einem Autoklaven bei 180°C innerhalb von 90 min thermisch ausgehärtet. Anschließend wurden die gehärteten Proben (Polymerisationsprodukte) auf 22°C abgekühlt und mit den folgenden Methoden charakterisiert.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) wurde durch Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse (DMTA) bestimmt, wobei die jeweilige Glasübergangstemperatur aus dem Maximalwert des Verlustmodul vs. Temperatur Diagramms erhalten wurde.

Die Ermittlung der Brandschutzklasse erfolgte gemäß des UL-94 Vertical Burning Tests unter Verwendung von gehärteten Proben (Polymerisationsprodukte) mit einer Dicke von 4 mm. Im Rahmen des UL-94 Vertical Burning Tests wird Stoffen mit besonders guten Brandschutzeigenschaften die Klassifikation V0 zugeordnet.

Die Glasübergangstemperaturen (T_g) der Polymerisationsprodukte der polymerisierbaren Zusammensetzungen und deren Brandschutzeigenschaften sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Glasübergangstemperatur und Brandschutzverhalten

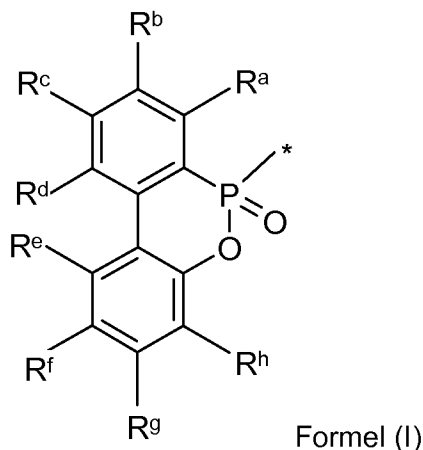
Zusammensetzung	T _g [°C]	UL-94 Klassifikation
1 (Ref.)	202	>V1
2	205	V0-V1
3	204	V0

Tabelle 2 zeigt, dass eine sehr gute Brandschutzklassifikation bereits bei äußerst niedrigen Gehalten (2,5 Gew.-%) an phosphorhaltigen Polymeren erreicht werden kann. Darüber hinaus bewirken die erfindungsgemäß verwendeten phosphorhaltigen Polymere nicht eine unerwünschte Absenkung der Glasübergangstemperatur (T_g) der ausgehärteten Benzoxazinharzmatrix. Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, dass die phosphorhaltigen Polymere der vorliegenden Erfindung effektive Flammenschutzmittel für Benzoxazin-Verbindungen darstellen, welche die physikalischen Eigenschaften der ausgehärteten Polymerisationsprodukte nicht in negativer Weise beeinflussen.

Patentansprüche

1) Polymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend

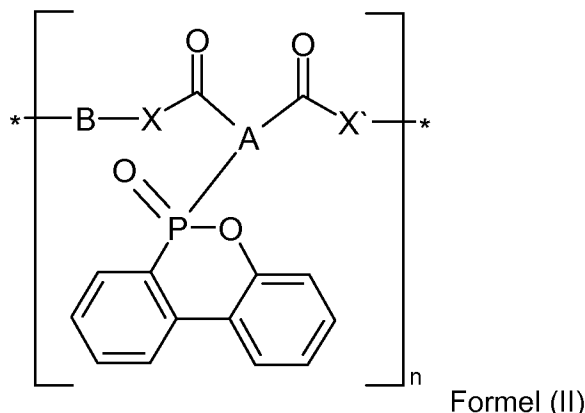
- a) mindestens eine Benzoxazin-Verbindung und
- b) mindestens ein phosphorhaltiges Polymer ausgewählt aus Polycarbonsäure(thio)estern oder Polycarbonsäureamiden, wobei das phosphorhaltige Polymer mindestens ein Strukturelement der allgemeinen Formel (I) umfasst,



wobei R^a , R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Aralkyl, Halogen, Cyanid, Thiol, Amin, Carboxyl oder Acyl.

2) Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphorhaltige Polymer über eine oder mehrere endständige funktionelle Gruppen verfügt, die unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen, Amingruppen, Thiolgruppen, Phosphinsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen.

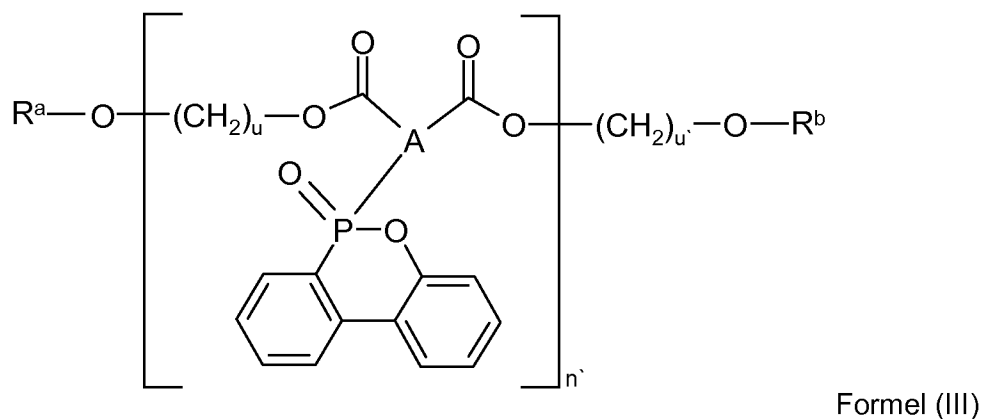
3) Polymerisierbare Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphorhaltige Polymer eine oder mehrere Struktureinheiten der allgemeinen Formel (II) umfasst,



wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 10000 ist, X und X' unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-O-$, $-S-$ oder $-NH-$, A eine trivalente Verbindungsgruppe ist, die 1 bis 100 C-Atome umfasst und B eine divalente Verbindungsgruppe ist, die 2 bis 100 C-Atome umfasst.

4) Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass B in Formel (II) eine lineare oder verzweigte Verbindungsgruppe ist, die ausgewählt wird aus Alkylengruppen, Polyoxyalkylengruppen, Arylengruppen oder aus deren beliebigen Kombinationen.

5) Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphorhaltige Polymer eine Verbindung der allgemeinen Formel (III) ist,



wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 1000 ist, u und u' unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen, A eine trivalente Verbindungsgruppe ist, die 1 bis 100 C-Atome umfasst und R^a und R^b unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff, Alkyl oder Acyl.

- 6) Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphorhaltige Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 25000 g/mol bis 100000 g/mol aufweist.
- 7) Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt des phosphorhaltigen Polymers 5 bis 12 Gew.-% beträgt.
- 8) Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtphosphorgehalt der polymerisierbaren Zusammensetzung zwischen 0,01 und 1,5 Gew.-% liegt.
- 9) Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphorhaltige Polymer ein Polycarbonsäureester ist.
- 10) Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierbaren Zusammensetzung,
- der Anteil der polymerisierbaren Benzoxazin-Verbindung 20 bis 99,5 Gew.-% und/oder
 - der Anteil des phosphorhaltigen Polymers 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.
- 11) Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbare Zusammensetzung im Wesentlichen halogenfrei ist.
- 12) Polymerisationsprodukt der polymerisierbaren Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.
- 13) Polymerisationsprodukt nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisationsprodukt eine Schicht oder ein Bündel von Fasern umbettet, wobei die Schicht oder das Bündel von Fasern vor der Härtung mit einer polymerisierbaren Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 behandelt werden.
- 14) Verfahren zur Herstellung eines Polymerisationsproduktes nach Anspruch 13, umfassend die Schritte:
- a) Bereitstellung einer Schicht oder eines Bündels von Fasern;

- b) Bereitstellung einer polymerisierbaren Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11;
- c) Erzeugung eines Verbundsystems durch Behandlung einer Schicht oder eines Bündels von Fasern mit der polymerisierbaren Zusammensetzung;
- d) Gegebenenfalls Entfernung einer überschüssigen Menge der polymerisierbaren Zusammensetzung vom Verbundsystem; und
- e) Durchführung einer Polymerisationsreaktion, indem das Verbundsystem erhöhter Temperatur und vorzugsweise einem erhöhten Druck ausgesetzt wird.

15) Klebstoff, Dichtstoff oder Beschichtungsmittel, umfassend eine polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.

16) Elektronisches Bauteil, umfassend eine polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 oder ein Polymerisationsprodukt gemäß Anspruch 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/066882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L79/02 C08K5/00 C09J179/02 H05K1/03
ADD.

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)

C08L C08K C09J H05K

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/080306 A2 (CHEM FAB BUDENHEIM KG [DE]; WERMTER HENDRIK [DE]; FUTTERER THOMAS [DE]) 7 July 2011 (2011-07-07)	1-16
Y	page 7, line 28 - line 29 page 10, line 31 claims	1-16
Y	----- US 2011/257347 A1 (LIN CHING-HSUAN [TW] ET AL) 20 October 2011 (2011-10-20) cited in the application claims -----	1-16



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 application or patent 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

29 October 2013

Date of mailing of the international search report

06/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

West, Nuki

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/066882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011080306 A2	07-07-2011	CN 102741335 A	17-10-2012
		DE 102009055434 A1	07-07-2011
		EP 2519578 A2	07-11-2012
		KR 20120125474 A	15-11-2012
		TW 201139627 A	16-11-2011
		US 2012322923 A1	20-12-2012
		WO 2011080306 A2	07-07-2011

US 2011257347 A1	20-10-2011	TW 201121986 A	01-07-2011
		US 2011257347 A1	20-10-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L79/02 C08K5/00 C09J179/02 H05K1/03
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08L C08K C09J H05K

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/080306 A2 (CHEM FAB BUDENHEIM KG [DE]; WERMTER HENDRIK [DE]; FUTTERER THOMAS [DE]) 7. Juli 2011 (2011-07-07)	1-16
Y	Seite 7, Zeile 28 - Zeile 29 Seite 10, Zeile 31 Ansprüche	1-16
Y	US 2011/257347 A1 (LIN CHING-HSUAN [TW] ET AL) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-16



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, Nuki

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/066882

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011080306 A2	07-07-2011	CN 102741335 A	17-10-2012
		DE 102009055434 A1	07-07-2011
		EP 2519578 A2	07-11-2012
		KR 20120125474 A	15-11-2012
		TW 201139627 A	16-11-2011
		US 2012322923 A1	20-12-2012
		WO 2011080306 A2	07-07-2011

US 2011257347 A1	20-10-2011	TW 201121986 A	01-07-2011
		US 2011257347 A1	20-10-2011
