



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 25 561 T3 2009.07.09

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 0 954 553 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 25 561.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/01041

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 903 586.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1998/031750

(86) PCT-Anmeldetag: 20.01.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 23.07.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.11.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 11.08.2004

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: 10.12.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.07.2009

(51) Int Cl.⁸: C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

35948 P 21.01.1997 US
9701294 22.01.1997 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(72) Erfinder:

GAN, Joseph, F-67100 Strasbourg, FR; EVERETT,
P., John, D-77815 Buehl, DE

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: LATENTE KATALYSATOREN FÜR EPOXIDHARZ-HÄRTUNGSSYSTEME

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 bezieht sich auf Epoxidharzzusammensetzungen, enthaltend Verbindungen, welche das Aushärten der Epoxidharze bei niedrigeren Temperaturen hemmen, sowie latente Katalysatorzusammensetzungen zum Aushärten von Epoxidharzen. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf Zusammensetzungen, welche zum Aushärten von Epoxidharzen brauchbar sind, welche Vernetzungsmittel für die Epoxidharze und den oben beschriebenen Inhibitor enthalten. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf Klebstoffe und Beschichtungen, hergestellt aus solchen gehemmten Harzzusammensetzungen, sowie auf Materialien, welche mit solchen gehemmten Harzzusammensetzungen beschichtet oder hierin eingekapselt sind. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf Laminate, Prepregs, dielektrische Filme, isolierte und/oder eingekapselte Materialien für elektrische Einrichtungen wie Motoren und Transformatoren sowie Komposite, hergestellt aus solchen gehemmten Harzzusammensetzungen.

[0002] Epoxidharze werden bei einer Vielzahl von Anwendungen verwendet, wie als Pulverbeschichtungen, beim Einkapseln von elektrischen Komponenten, in Kompositen bzw. Verbundwerkstoffen, in Lösungsbeschichtungen, in Prepregs und in Laminaten. Ebenfalls üblich bei elektronischen Bauteilen ist die Verwendung von Epoxid als Klebstoffe zum Verkleben von Kupferfolie an Leiterplatten, welche für eine Epoxidmatrix angefertigt oder auch nicht angefertigt sein können. Bei zahlreichen dieser Anwendungen ist es erwünscht, dass Epoxidharz in einer steuerbaren Weise partiell auszuhärten, so dass bei einem späteren Zeitpunkt, falls gewünscht, das Epoxidharz vollständig ausgehärtet werden kann. Ein solches partielles Aushärten reduziert die Gelierungszeit des Harzes im richtigen Verhältnis. Bei zahlreichen Anwendungen ist es erwünscht, einen Vernetzer mit einem Epoxidharz in Anwesenheit eines Katalysators für die Reaktion zu kontaktieren, und die Formulierung stabil zu halten, damit sie für eine bestimmte Zeitspanne nicht ausgehärtet ist. Derzeit ist es sehr schwierig, das Aushärten eines Epoxidharzes zu steuern und die Stabilität einer Zusammensetzung, welche ein Epoxidharz, einen Vernetzer und einen Katalysator für die Reaktion des Epoxidharzes mit dem Vernetzer enthält, zu steuern.

[0003] Bei einigen Anwendungen werden das Epoxidharz, der Vernetzer und der Katalysator in einer Lösung in Kontakt gebracht und dann als eine Beschichtung auf ein Substrat wie Verstärkungsfasern aufgebracht. Bei einigen Fällen werden ein oder mehrere Lösungsmittel zum Reduzieren der Viskosität der Formulierungen für besseres Beschichtungs- und Imprägnierverhalten zu reduzieren. Oftmals ist es erwünscht, dieses Lösungsmittel zu entfernen, bevor eine signifikante Aushärtung erfolgt, da das Lösungsmittel sonst in dem ausgehärteten Epoxidharz eingeschlossen sein könnte. Eingeschlossenes Lösungsmittel beeinträchtigt in negativer Weise die endgültigen Eigenschaften des ausgehärteten Harzes. Die Entfernung von Lösungsmittel wird durch die Verwendung von Substraten erleichtert, welche eine Dickenabmessung in der Größenordnung von weniger als 5 mm besitzen, um für das Lösungsmittel einen relativ kurzen Wanderungsweg zu der Oberfläche der Formulierung, aus welcher das Lösungsmittel entweichen kann, zu liefern. Oftmals wird das Lösungsmittel dadurch entfernt, dass der beschichtete Gegenstand erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird. Bei solch erhöhten Temperaturen kann das Epoxidharz jedoch beginnen auszuhärten, was erhöhtes Molekulargewicht und Viskosität zur Folge hat. Daher kann die ausgewählte Methode zur Entfernung von Lösungsmitteln bewirken, dass das Lösungsmittel eingeschlossen wird.

[0004] Ebenfalls erforderlich ist ein Harzsystem, das ein ausreichend breites Verarbeitungsfenster besitzt, damit solches Lösungsmittel durch Erhitzen des Harzes zur Entfernung des Lösungsmittels entfernt werden kann, ohne dass Lösungsmittel innerhalb des ausgehärteten Polymeren eingefangen wird. Das Inhibitormerkmal erlaubt die Herstellung von Prepregs und Laminaten von dauerhaft guter Qualität.

[0005] Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden ist, kann ein Glasgewebe, das mit dem Harz, dem Vernetzer und dem Katalysator beschichtet ist, partiell ausgehärtet werden, indem es Temperaturen ausgesetzt wird, bei welchen Aushärtungen auftritt. Ein solches Produkt wird als Prepreg bezeichnet. Die Prepregs können dann zum Aufbau der Dicke aufeinander gestapelt werden, oder sie können in eine Form gebracht werden und anschließend erhöhten Temperaturbedingungen ausgesetzt werden, unter denen der Vernetzer und das Harz das Aushärten des hitzhärtbaren Harzes abschließen. Im allgemeinen beinhaltet dies das Inkontaktbringen der verschiedenen Komponenten eines Laminates bei erhöhten Temperaturen unter Druck für eine ausreichende Zeitspanne, damit das Epoxidharz weiter aushärtet. Bei diesem Aushärtprozeß fließt die Harzbeschichtung auf dem Glasgewebe unter Druck und mischt sich mit der Beschichtung auf benachbarten Glasgeweben, wodurch ein Verschmelzen der Glasschichten miteinander durch eine Matrix des ausgehärteten Epoxidharzes erfolgt.

[0006] Es ist erwünscht, dass Prepregs vorhersagbare Qualitäten besitzen, welche gegenüber Variationen

von Temperatur und Aufenthaltszeit in einem Ofen weniger empfindlich sind. Die Dicke des Laminates kann besser mit Prepregs, welche beständige Eigenschaften haben, gesteuert werden. Hohe Konzentrationen von multifunktionellen Komponenten wie Styrol-Maleinanhidridcopolymeren, multifunktionellen phenolischen Vernetzern wie Tetraphenoletan, multifunktionellen phenolischen Novolakeepoxidharzen und die hohe Viskosität der Harzsystemkomponenten kann zu einem unberechenbaren Verhalten des Harzsystems und dementsprechend nicht vorhersagbarer Prepregsherstellung beitragen. Unerwünschte physikalische Qualitäten oder schlechtes Aussehen von Prepregs kann ebenfalls aus dem Einfangen von Lösungsmittel in dem Harz von Harzsystemen mit hoher Viskosität die Folge sein.

[0007] Ebenfalls ist es erwünscht, dass das Harz ausreichende Hitzezersetzungsstemperatur aufweist, damit die Laminateigenschaften nicht in negativer Weise durch nachfolgende Verfahrensstufen, beispielsweise Ein-tauchen in geschmolzenes Lötmaterial, beeinträchtigt wird, und damit beständige Eigenschaften in Umgebungen beim Arbeiten bei hoher Temperatur gegeben sind, wie sie bei Kraftfahrzeugen bei Anwendungen "unter der Haube" auftreten. Die Temperatur des Beginns der thermischen Zersetzung ist eine messbare Eigenschaft, wobei angenommen wird, dass sie die Leistungseigenschaften eines Laminates bei Umgebungen mit hoher Temperatur wiedergeben.

[0008] Hersteller von Prepregs und elektrischen Laminaten haben den Wunsch, die Herstellungsgeschwindigkeiten ohne Kapitalinvestment zu steigern, beispielsweise durch Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeiten von existierender Ausrüstung. Um eine raschere Verarbeitung des Epoxidharzes zu erleichtern, müssen beschichtete Substrate höheren Temperaturen ausgesetzt werden, die Epoxidharzzusammensetzungen müssen höhere Gehalte von Katalysatoren enthalten, oder beide Maßnahmen sind erforderlich. Unglücklicherweise ergeben beide Maßnahmen, welche zur Steigerung der Produktion angewandt werden, weniger Kontrolle über die Aushärtreaktion. Daher besteht die Notwendigkeit zur Steuerung der Reaktion von Harzsystemen bei höheren Temperaturen und Katalysatorgehalten.

[0009] Laminate können in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Bei dem kontinuierlichen Verfahren werden die Prepregs bei sehr viel höheren Temperaturen als bei der konventionellen Laminatverarbeitung für kürzere Perioden in Kontakt gebracht, beispielsweise bei Temperaturen in einem Bereich von 200°C bis 230°C für 1 bis 4 Minuten. Es ist sehr schwierig, eine vollständige Aushärtung unter solchen Bedingungen zu erreichen. Eine potentielle Lösung besteht darin, eine größere Menge von Katalysator oder Beschleuniger zu dem Epoxidharz zuzusetzen. Unglücklicherweise kann die Erhöhung der Mengen von Katalysator die Lösungsmittelentfernung ohne ausreichendes Aushärten des Epoxidharzes beschränken.

[0010] Mehrere Referenzen beschreiben aushärtbare Epoxidharzzusammensetzungen, welche einen Katalysator eines Salzes von Fluorborsäure (Tetrafluorborat, Fluorborsäure und Hydrofluorboratsäure) sowie Fluorborate einschließen. Die GB 963 058 beschreibt Aminsalze von Hydrofluorboratsäure. Das US-Patent 4 438 254 beschreibt Phosphoniumsalze von Tetrafluorborat. Das US-Patent 3 048 552 beschreibt ein quaternäres Ammoniumfluorboratsalz. "Proposed Mechanism for the Curing of Epoxid Resins with Amine-Lewis Acid Complexes or Salts" von James J. Harris und Samuel C. Temin, J. Ap. Pol. Sc., Vol. 10, S. 523–534 (1966) beschreibt Fluorboratsalze von aliphatischen und aromatischen Aminen und Pyridin. Mehrere Patente beschreiben, dass Oniumsalze von Tetrafluorborat (Fluorborsäure) als Beschleuniger für Epoxidharzaushärtreaktionen brauchbar sind. Die US-Patente 4 318 766, 4 322 456, 4 410 596, 4 544 732, 4 554 342, 4 581 436, 4 766 196 und CA-A-893 191.

[0011] Die japanische Druckschrift 58/138729 beschreibt hitzhärtbare Formzusammensetzungen, deren wesentliche Komponenten sind: eine Harzkomponente, bestehend aus (a) Epoxidharz, (b) einem Alkenylphenolpolymeren und (c) einem latenten Aushärtbeschleuniger zusammen mit (d) Fasern und/oder granulatförmigen Füllstoffen, worin das Alkenylphenolpolymere als ein Pulver in dem Epoxidharz zusammen mit den Füllstoffen dispergiert und vermischt ist. Sie beschreibt als latente Aushärtbeschleuniger tetrasubstituierte Borsalze von Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Arsoniumverbindungen, Imidazoliumverbindungen, Pyridiniumverbindungen oder Morpholiniumverbindungen. Es wird angenommen, dass lediglich Tetraphenyl- oder Tetrabutylboratsalze beschrieben sind.

[0012] Das US-Patent 3 947 395 beschreibt Oberflächenbeschichtungszusammensetzungen, bestehend im wesentlichen aus: (a) Kohlenteer und/oder Asphalt, (b) einem Epoxidharz und (c) wenigstens einem tetrasubstituierten Borsalz von Oniumionen und tetrasubstituierten Borsalzen von Imidazoliumionen, welche zum Be-schichten der Oberfläche von Beton, Asphalt oder Metall geeignet sind. Es wird angenommen, dass das Patent lediglich Tetraphenyl- oder Tetra (substituierte-phenyl) borsalze beschreibt.

[0013] Das US-Patent 4 631 306 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Isolierkomponente, hergestellt aus einer Mischung von Polyepoxid und einem Polyisocyanat. Angegeben ist die Verwendung von latenten Katalysatoren, welche Additionskomplexe von Bortrihalogeniden mit tertiären Aminen und Imidazolen sind.

[0014] Das US-Patent 3 738 862 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzlaminate und Beschleunigerzusammensetzungen, welche bei einem solchen Verfahren brauchbar sind. Angegebene geeignete Beschleuniger (Katalysatoren) schließen die Zinn(II)-salze von Monocarbonsäuren, Lithiumbenzoat, bestimmte heterocyclische Verbindungen wie die Imidazol- und Benzimidazolverbindungen und Salze hiervon, tertiäre Aminborate und tertiäre Amine unter anderem ein. Geeignete tertiäre Aminborate können hergestellt werden durch Umsetzung bei Zimmertemperatur von einem tertiären Amin mit einem Borat wie beispielsweise Methylborat oder Triethylborat. Geeignete tertiäre Aminborate schließen unter anderem ein: Trimethylaminborat, Triethylaminborat, Triethanolaminborat, Triisopropanolaminborat, Benzylidimethylaminborat, alpha-Methylbenzyl-dimethylaminborat, Dimethylaminomethylphenolborat und Tridimethylaminomethylphenolborat. Besonders bevorzugt ist Triethanolaminborat.

[0015] Das US-Patent 4 725 652 beschreibt latente Katalysatoren für Epoxidreaktionen, hergestellt durch Umsetzung einer tetrasubstituierten Oniumverbindung wie tetra-Butylphoshoniumacetat-Essigsäurekomplex oder eine Aminverbindung mit einer Säure, welche ein schwaches nucleophiles Anion besitzt, wie Fluorborosäure. Diese Katalysatoren liefern stabile latente Katalysatoren für Epoxidharze für die Verlängerung oder für Aushärtreaktionen.

[0016] Die WO-A-95/06075 bezieht sich auf sich interpenetrierende Polymernetzwerke einschließlich Epoxidharzen und Allylnetzwerke bildende Verbindungen. Es wird vorgeschlagen, dass das Allylnetzwerk durch initiierte Polymerisation von Allylmonomeren wie Triallylcyanurat gebildet wird. Elektrische Lamine, hergestellt aus solchen Polymeren, welche in üblicher Weise hergestellt wurden, sollen ein T_g von 190°C zeigen.

[0017] Das US-Patent 5 314 720 bezieht sich auf Formulierungen, welche Epoxidharz, Borsäure, Vernetzer von 0,5 bis 30 Teile pro hundert Teile Harz (phr) und Katalysator enthalten.

[0018] Die EP-A-0729484 bezieht sich auf Formulierungen, welche Epoxidharz, Vernetzer und von 0,01 bis 2 phr Borsäure enthalten. Diese Harzsysteme liefern geeignete Epoxidharzsysteme für Prepregs und Lamine für elektronische Schaltungen.

[0019] Die oben beschriebenen brauchbaren latenten Katalysatorsysteme liefern wenig Vorteil hinsichtlich einiger Eigenschaften, welche bei elektronischen Anwendungen von Interesse sind. Die Dielektrizitätskonstante ist von Interesse für den Endanwender bei Anwendungen, die immer gesteigerte Leistungen von Mikroschaltungen durch erhöhte Signalgeschwindigkeit von elektronischen Einrichtungen, die auf Leiterplatten montiert sind, wünschen. Zusätzlich ist es, obwohl eine verbesserte Dielektrizitätskonstante erhalten wird, wichtig, die Leistungsfähigkeit hinsichtlich dieses Parameters zu erhöhen, ohne dass andere wichtige Leistungseigenschaften wie der Einfrierbereich, T_g , geopfert werden.

[0020] Gewünscht ist eine Epoxidharzzusammensetzung, welche in existierender Herstellungseinrichtung für die Herstellung von Prepregs für gedruckte Leiterplatten ohne signifikante Änderung von existierender Herstellungsaurüstung für die Herstellung von gedruckten Leiterplatten verwendet werden kann, welche jedoch eine erniedrigte Dielektrizitätskonstante ohne Opferung des wichtigen Parameters T_g ergeben. Weiter erwünscht ist ein Harzsystem, welches frei von aggressiven Lösungsmitteln ist, welche die Verwendung von anderen Verstärkungssubstraten als Glasfasern, beispielsweise von Aramidverstärkungen, wie sie von DuPont unter der Marke THERMOUNT™ vertrieben werden, ermöglichen.

[0021] Häufig können für zahlreiche Produkte, welche unter Verwendung von Epoxidharzen und ausgehärteten Epoxidharzen hergestellt wurden, mehrere unterschiedliche Einheiten unterschiedliche Teile des Herstellungsverfahrens ergeben. Beispielsweise kann eine Einheit das Harz herstellen, eine zweite Einheit kann die Harzformulierung, welche zum Imprägnieren des Verstärkungsmaterials verwendet wird, herstellen und eine dritte Einheit kann ein Prepreg oder einen anderen zu verwendenden Gegenstand herstellen, während eine vierte Einheit das Endprodukt wie ein Laminat oder eine gedruckte Leiterplatte herstellen würde. Häufig hat die Einheit, welche das Prepreg oder Laminat herstellt, kein Fachwissen oder keinen Wunsch zur Herstellung der Formulierung. Daher ist es erwünscht, dass ein Formulierer fähig sein sollte, eine Zusammensetzung herzustellen, welche beim Beschichten der zu laminierenden Materialien brauchbar ist. Das Problem ist, dass, falls der Vernetzer des Epoxidharzes und der Katalysator vorgemischt werden, die Formulierung keine signifikante Langzeitlagerstabilität haben könnte. Unter solchen Umständen könnte die Formulierung ein Aushärten erfah-

ren, und daher wäre sie nicht brauchbar für den Hersteller des Prepregs oder des Laminates. Was weiter erforderlich ist, ist eine Epoxidharzzusammensetzung, welche einen Vernetzer und einen Beschleuniger für das Aushärten enthält, wobei sie eine signifikante Stabilität bei Umgebungstemperaturen für mehrere Wochen besitzt.

[0022] Weiterhin haben unterschiedliche Endanwender unterschiedliche Verarbeitungsausrüstungen und -methoden zum Auftrag der Epoxidharzbeschichtungen. Solche Verarbeitungsunterschiede erfordern, dass der Endanwender Mittel hat, um die Harzeigenschaften einzustellen, damit sie für die Verarbeitungsausrüstung und das Verarbeitungsknowhow des Endanwenders erfüllen. Eigenschaften, welche Endanwender zur Beeinflussung erfordern, schließen die Gesamtgelierungszeit der Harzlösung als ein Lack und die Gelierungszeit, welche nach der teilweisen Vernetzung des imprägnierten Harzes zurückbleibt, oder die "B-Stufe" ein.

[0023] Die vorliegende Erfindung basiert auf der Realisierung, dass eine bestimmte Klasse von Verbindungen die Reaktion eines Polyepoxids mit einem Vernetzer in Anwesenheit eines Katalysators für die Aushärtreaktion bei niedrigen Temperaturen hemmen.

[0024] Die vorliegende Erfindung liefert eine Epoxidharzzusammensetzung, umfassend:

- a) ein Polyepoxid,
- b) einen Härtungsinhibitor, der Borsäure, ein Lewissäurederivat von Bor, wie ein Alkylborat, ein Alkylboran, eine Mineralsäure mit einem Nucleophilizitätswert "n" von größer als null und weniger als 2,5, beispielsweise Perchlorsäure, Tetrafluorborgäsäure oder eine organische Säure mit einem pKa-Wert von 1 oder mehr, jedoch nicht mehr als 3, oder eine Mischung von zwei oder mehr hiervon ist und
- c) mehr als dreißig Teile pro 100 Teile von Polyepoxid von wenigstens einem Vernetzungsmittel. Das Vernetzungsmittel ist ein Copolymer eines ethylenisch ungesättigten Anhydrids und einer Vinylverbindung.

[0025] Bei einer bevorzugten Ausführungsform liefert die vorliegende Erfindung eine solche Epoxidharzzusammensetzung, welche ebenfalls umfasst:

- d) eine bifunktionelle Kettenverlängerungsverbindung, welche zur Reaktion mit einem Polyepoxid bei erhöhten Temperaturen in der Lage ist und
- e) wahlweise eine katalytische Menge von Katalysator zum Beschleunigen der Reaktion des Polyepoxids mit dem Vernetzungsmittel und/oder dem bifunktionellen Kettenverlängerungsmittel.

[0026] Eine Zusammensetzung, welche zum Aushärten eines Polyepoxids brauchbar ist, umfasst:

- a) ein Vernetzungsmittel, welches ein Copolymer eines ethylenisch ungesättigten Anhydrids und einer Vinylverbindung ist, und
- b) einen Härtungsinhibitor, welcher Borsäure, Lewissäurederivate von Bor wie Alkylborat, Alkylboran, Trimethoxyboroxin, eine Mineralsäure mit einem Nucleophilizitätswert "n" von größer als null und weniger als 2,5 wie Perchlorsäure, Tetrafluorborgäsäure und organische Säuren mit einem pKa-Wert von 1 oder mehr, jedoch nicht mehr als 3 wie Salicylsäure, Oxalsäure und Maleinsäure und Mischungen hiervon, umfasst, und
- c) wahlweise eine bifunktionelle Kettenverlängerungsverbindung, welche zur Reaktion mit einem Polyepoxid bei erhöhten Temperaturen fähig ist,
- d) wahlweise eine katalytische Menge eines Katalysators zur Beschleunigung der Reaktion des Polyepoxids mit dem Vernetzungsmittel und/oder dem bifunktionellen Kettenverlängerungsmittel, und
- e) wahlweise ein hydroxyfunktionelles Vernetzungsmittel, das eine Funktionalität von 2,2 oder mehr hat.

[0027] Bei einer noch anderen Ausführungsform bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstandes, umfassend das Beschichten des Gegenstandes mit einer Epoxidharzzusammensetzung und Behandlung des beschichteten Gegenstandes zum Aushärten des Epoxidharzes, wobei die Epoxidharzzusammensetzung umfasst:

- a) ein Polyepoxid,
- b) einen Härtungsinhibitor, umfassend Borsäure, Lewissäurederivate von Bor, wie Alkylborat, Alkylboran, Trimethoxyboroxin, eine Mineralsäure mit einem Nucleophilizitätswert "n" von größer als null und weniger als 2,5 wie Perchlorsäure, Tetrafluorborgäsäure und organische Säuren mit einem pKa-Wert von 1 oder mehr, jedoch nicht mehr als 3, wie Salicylsäure, Oxalsäure und Maleinsäure und Mischungen hiervon,
- c) mehr als 30 Teile pro 100 Teile von Polyepoxid von wenigstens einem Vernetzungsmittel, das ein Copolymer von einem ethylenisch ungesättigten Anhydrid und einer Vinylverbindung ist,
- d) wahlweise eine katalytische Menge eines Katalysators zur Beschleunigung der Reaktion des Polyepoxids mit dem Vernetzungsmittel und/oder dem bifunktionellen Kettenverlängerungsmittel,
- e) wahlweise eine bifunktionelle Kettenverlängerungsverbindung, die zur Reaktion mit einem Polyepoxid bei erhöhten Temperaturen in der Lage ist,

- f) wahlweise ein hydroxyfunktionelles Vernetzungsmittel, das eine Funktionalität von 2,2 oder mehr hat,
- g) wahlweise das Durchführen des beschichteten Gegenstandes durch eine erhitzte Zone bei einer ausreichenden Temperatur, damit irgendwelches vorliegendes Lösungsmittel zum Verdampfen gebracht wird, jedoch unterhalb der Temperatur, bei welcher das Polyepoxid signifikante Härtung erfährt, und
- h) wahlweise Exposition des beschichteten Gegenstandes unter solchen Bedingungen, dass das Polyepoxid wenigstens teilweise Härtung erfährt.

[0028] Ein partiell ausgehärtetes Reaktionsprodukt eines Polyepoxids und eines Vernetzungsmittels kann bereitgestellt werden, worin eine solche partielle Härtung auftritt in Anwesenheit eines Katalysators für die Reaktion des Vernetzungsmittels mit einem Polyepoxid und eines Härtungsinhibitors, umfassend Borsäure oder Lewissäuren von Borderivaten wie Alkylborat, Alkylboran, Trimethoxyboroxin, einer Mineralsäure mit einem Nucleophilizitätswert "n" von größer als null und weniger als 2,5, wie Perchlorsäure, Tetrafluorborosäure und organischen Säuren mit einem pKa von 1 bis 3, wie Salicylsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Mischungen hiervon. Ein solches partiell ausgehärtetes Produkt kann danach für die bekannten Anwendungen von Epoxidharzen benutzt werden, wie Beschichtungen, Laminate, Komposite, Einkapselungsmittel und Klebstoffe durch Inkontaktbringen des partiell ausgehärteten Produktes mit dem geeigneten Substrat oder Verstärkungsmaterial und vollständiges Aushärten der Zusammensetzung. Die Verfahren zum Erhalt eines solchen partiell ausgehärteten Produktes sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Insbesondere werden die Komponenten unter solchen Bedingungen in Kontakt gebracht, dass das Vernetzungsmittel und das Polyepoxid partielle Reaktion erfahren. Bei einigen Ausführungsformen werden die reaktionsfähigen Inhaltsstoffe auf der Oberfläche eines Substrates partiell ausgehärtet.

[0029] Das Vernetzungsmittel kann mit einer Zusammensetzung, welche einen Härtungsinhibitor umfasst, der Borsäure oder Lewissäurederivate von Bor wie Alkylborat, Alkylboran, Trimethoxyboroxin, eine Mineralsäure mit einem Nucleophilizitätswert "n" von größer als null und weniger als 2,5, wie Perchlorsäure, Tetrafluorborosäure und organische Säuren mit einem pKa von 1 bis 3, wie Salicylsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Mischungen hiervon und wahlweise einen Katalysator für das Aushärten eines Polyepoxids durch das Vernetzungsmittel umfasst, in Kontakt gebracht werden. Die Zusammensetzung wird einige Zeit danach mit dem Polyepoxid in Kontakt gebracht und Aushärtbedingungen ausgesetzt.

[0030] Die beschriebene und beanspruchte vorliegende Erfindung hat mehrere Vorteile für die Herstellung von elektrischen Laminaten: die Zusammensetzungen umfassen ein Polyepoxid, ein Vernetzungsmittel, einen Katalysator, ein Anhydrid einer Polycarbonsäure, eine hydroxylhaltige Verbindung oder beide, und der Inhibitor kann Temperaturen ausgesetzt werden, bei welchem irgendwelches vorhandenes Lösungsmittel durch Verdampfen ohne signifikante Härtung des Epoxidharzes entfernt wird. Weitere Vorteile für verbesserte Laminatprodukte und Verarbeitungsverbesserungen ergeben sich aus rascherer Aushärtgeschwindigkeit bei Laminatherstellungsverfahren, die Ausschaltung der Notwendigkeit für eine "Nachback"-Stufe, ein verbessertes Verarbeitungsfenster, langsameren Aufbau der Schmelzviskosität während der B-Stufe, was das Ausnetzen des Fasersubstrates durch das Harzsystem günstig beeinflusst, verbesserte Hitzefestigkeit, Ausschaltung von aggressiven Lösungsmitteln und inhärente niedrigere Dielektrizitätskonstante (D_k) und inhärenten niedrigeren Dielektrizitätsverlustfaktor (D_f) des Harzsystems. Weiterhin kann bei Anwesenheit des Inhibitors die Konzentration des vorliegenden Katalysators signifikant höher sein, ohne dass eine Härtung der Epoxidharzzusammensetzung während des Lösungsmittelfernungsprozesses die Folge ist. Zusätzlich zu rascherem Produktionsdurchsatz kann eine höhere Vernetzungsdichte durch Verwendung einer größeren Konzentration von Katalysator erreicht werden. Die fertigen Produkte, welche aus diesen Epoxidharzzusammensetzungen hergestellt wurden, können daher ein besseres Hitzeverhalten zeigen, was durch höhere Einfrierbereiche und höheren Beginn der Hitzeersetzung der Epoxidharzmatrix gezeigt wird, verglichen mit Zusammensetzungen, welche den erforderlichen Vernetzer auslassen.

[0031] Die Harzzusammensetzung (mit oder ohne die Anwesenheit von Lösungsmitteln) kann Vorteile der niedrigen D_k - und D_f -Eigenschaften des beanspruchten Epoxidharzes für die Einkapselung von elektrischen Komponenten in oder auf Verbundlaminatleiterplatten oder für die Konstruktion von Kompositgegenständen wie einem Flugzeugradarkopf, wo niedrige D_k und D_f ein Vorteil sind, ziehen.

[0032] Solche Harzzusammensetzungen, welche ein Polyepoxid, Vernetzungsmittel, Katalysator, ein Anhydrid einer Polycarbonsäure oder hydroxylhaltige Verbindungen und Inhibitor enthalten, haben eine signifikant längere Lagerzeit bei Umgebungstemperaturen. Die Zusammensetzungen dieser Erfindung können mit rascheren Geschwindigkeiten verarbeitet werden, da eine höhere Konzentration von Beschleuniger bei der Verarbeitung verwendet werden kann. Die Zusammensetzungen können ebenfalls bei hohen Temperaturen ohne negative Beeinflussung der Eigenschaften des Endproduktes verarbeitet werden, beispielsweise bei dem kon-

tinuierlichen Pressproß. Weiterhin kann die Gelierungszeit eines Harzes durch Einstellen des Gehaltes von Katalysator und Inhibitor steuerbar eingeregelt werden. Noch weiter zeigen die Zusammensetzungen dieser Erfindung eine niedrigere dielektrische Konstante ohne Opferung des Materials hinsichtlich wichtiger Eigenchaften wie T_g .

[0033] Die Art und Weise der Kombination der Bestandteile der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung kann in einer Vielzahl von Schritten und einer Vielzahl von Einrichtungen erfolgen, jede davon kann offensichtliche Vorteile für den Endanwender ergeben. Beispielsweise: 1) Der Inhibitor, ein Anhydrid einer Polycarbonsäure, eine Polyhydroxidverbindung oder beide und Katalysator können mit dem Polyepoxid getrennt in Kontakt gebracht werden. 2) Der Inhibitor und Katalysator können kombiniert werden, so dass sie einen Komplex bilden; danach kann der Komplex mit dem Polyepoxid kombiniert werden. Der latente Katalysatorkomplex kann bei einer beliebigen hier beschriebenen Ausführungsform verwendet werden, bei welcher sowohl der Inhibitor als auch der Katalysator gleichzeitig vorhanden sind. 3) Ein Polyepoxid, ein Vernetzungsmittel für das Polyepoxid, ein Anhydrid einer Polycarbonsäure und ein Inhibitor, welcher Borsäure umfasst, können wahlweise in einer Mischung mit Lewissäurederivaten von Bor wie Alkylborat, Alkylboran, Trimethoxyboroxin und einer Säure mit einem schwachen nucleophilen Anion, wie Perchlorsäure, Tetrafluoroborsäure und organischen Säuren mit einem pK_a von 1 bis 3, wie Salicylsäure, Oxalsäure und Maleinsäure, vorliegen. Der Katalysator, welcher zur Reaktion des Polyepoxids mit dem Vernetzungsmittel brauchbar ist, kann zu der Zusammensetzung zugesetzt werden, und danach kann die Zusammensetzung bei einer beliebigen Anwendung von Polyepoxid, wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind, benutzt werden. 4) Ein Polyepoxid kann mit einem Vernetzungsmittel, einem Anhydrid einer Polycarbonsäure, einem Inhibitor kombiniert werden. Eine solche Zusammensetzung ist bei Umgebungstemperaturen bis zu zwei Wochen stabil. Eine solche Zusammensetzung zeigt keine signifikante Veränderung der Gelierungszeit bei 150°C und 170°C während einer Periode von 5 Tagen, mehr bevorzugt 10 Tagen und am meisten bevorzugt 15 Tagen. Zum Zeitpunkt der Verwendung wird die Mischung mit dem vorher komplexierten Katalysator, wie beschrieben, kombiniert.

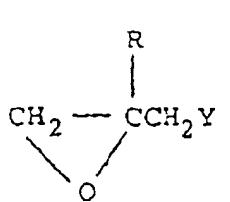
[0034] Die hier beschriebenen Zusammensetzungen können in verschiedenen Formen vorliegen. Insbesondere können die verschiedenen beschriebenen Zusammensetzungen in Pulverform oder alternativ in Lösung oder in Dispersion vorliegen. Bei solchen Ausführungsformen, bei denen die verschiedenen Zusammensetzungen in Lösung oder Dispersion vorliegen, können die verschiedenen Komponenten der Zusammensetzung getrennt in einem geeigneten Lösungsmittel für diese Komponente aufgelöst werden, dann werden die verschiedenen Lösungen kombiniert und innig gemischt. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Lösungsmittel für die verschiedenen Komponenten bevorzugt derart ausgewählt werden, dass die Lösungsmittel miteinander mischbar sind. Inniges Vermischen, wie es hier verwendet wird, bezieht sich auf das Rühren einer Mischung von Lösungen, welche eine relativ homogene Lösung oder Dispersion ist. Alternativ können die Komponenten in demselben Lösungsmittel oder Dispersionsmittel aufgelöst oder dispergiert werden. Bei solchen Ausführungsformen, bei denen die Zusammensetzungen partiell ausgehärtet oder verlängert werden, können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in Pulverform, Lösungsform oder beschichtet auf einem besonderen Substrat vorliegen.

[0035] Polyepoxid, wie es hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Verbindung oder Mischung von Verbindungen, welche mehr als eine Epoxideinheit enthält. Polyepoxid, wie es hier verwendet wird, schließt partiell verlängerte Epoxidharze ein, d. h. das Reaktionsprodukt eines Polyepoxids und eines Kettenverlängerers, worin das Reaktionsprodukt im Durchschnitt mehr als eine nicht-reagierte Epoxideinheit pro Molekül hat.

[0036] Aliphatische Polyepoxide können aus der bekannten Reaktion von Epihalogenhydrinen und Polyglycolen hergestellt werden. Andere spezifische Beispiele von aliphatischen Epoxiden schließen Trimethylpropanepoxid und Diglycidyl-1,2-cyclohexanddicarboxylat ein. Bevorzugte Verbindungen, welche hier verwendet werden können, schließen ein: Epoxidharze, wie beispielsweise Diglycidylether von Polyhydroxylphenolen, d. h. Verbindungen mit einem Durchschnitt von mehr als einer aromatischen Hydroxylgruppe pro Molekül wie beispielsweise Dihydroxyphenole, Biphenole, Bisphenole, halogenierte Biphenole, halogenierte Bisphenole, alkylierte Biphenole, alkylierte Bisphenole, Trisphenole, Phenol-Aldehydnovolakharze, substituierte Phenol-Aldehydnovolakharze, Phenol-Kohlenwasserstoffharze, substituierte Phenol-Kohlenwasserstoffharze und jede beliebige Kombination hiervon.

[0037] Polyepoxide (Polyglycidylether von einem Polyhydroxykohlenwasserstoff) können durch Umsetzung eines Epihalogenhydrins mit einem Polyhydroxykohlenwasserstoff oder einem halogenierten Polyhydroxykohlenwasserstoff hergestellt werden. Die Herstellung von solchen Verbindungen ist auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Siehe Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 9, S. 267–289.

[0038] Die Epihalogenhydrine entsprechen der Formel 1

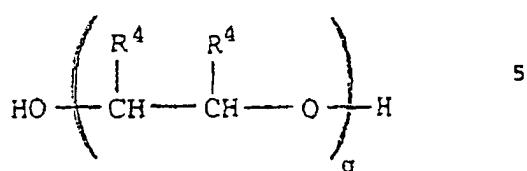
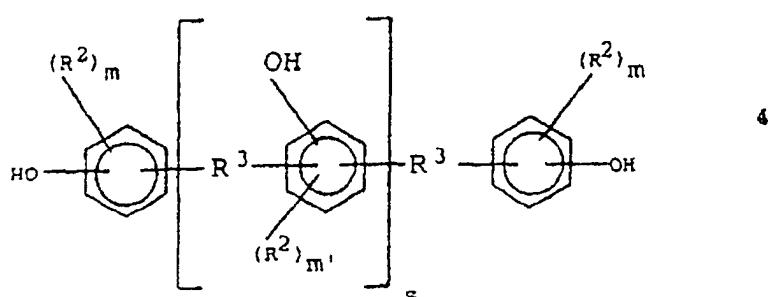
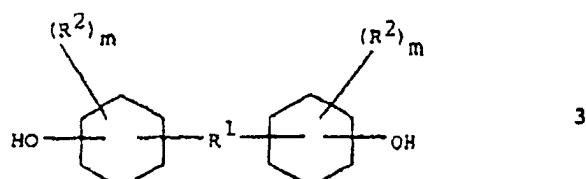
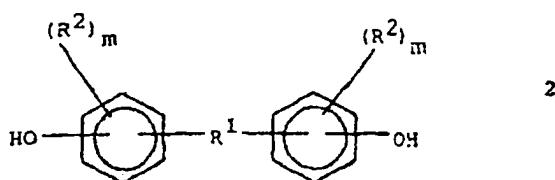


worin Y ein Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom und am meisten bevorzugt Chlor ist; R = Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und mehr bevorzugt Methyl ist.

[0039] Polyhydroxykohlenwasserstoffe bedeuten eine Verbindung mit einem Kohlenwasserstoffrückgrat und im Durchschnitt mehr als einer primären oder sekundären Hydroxyeinheit, bevorzugt zwei oder mehr. Halogenierter Polyhydroxykohlenwasserstoff bedeutet eine Verbindung mit einem Kohlenwasserstoffrückgrat, welches mit einem oder mehreren Halogenen und mehr als einer, bevorzugt zwei oder mehr primären oder sekundären Hydroxyeinheiten substituiert ist. Die Hydroxyleinheiten können aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein.

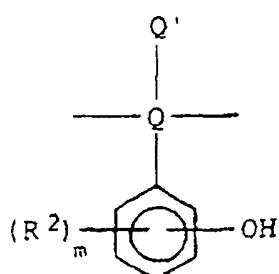
[0040] Unter noch mehr bevorzugten Klassen von Polyhydroxykohlenwasserstoffen und halogenierten Polyhydroxykohlenwasserstoffen sind die Dihydroxyphenole, Biphenole, Bisphenole, halogenierte Bisphenole, alkylierte Bisphenole, Trisphenole, hydrierte Bisphenole, Novolakharze, d. h. das Reaktionsprodukt von Phenolen, einschließlich halogenierten und alkylierten Phenolen, und einfachen Aldehyden, bevorzugt Formaldehyd und Hydroxybenzaldehyd, sowie Polyalkylenglycole.

[0041] Bevorzugte Polyhydroxykohlenwasserstoffe und halogenierte Polyhydroxykohlenwasserstoffe schließen solche ein, welche den Formeln 2 bis 5 entsprechen:



worin:

R^1 getrennt bei jedem Vorkommen ist: C_{1-10} -Alkylen, C_{1-10} -Halogenalkylen, C_{4-10} -Cycloalkylen, Carbonyl, Sulfonyl, Sulfanyl, Sauerstoff, Schwefel, eine direkte Bindung oder eine Einheit entsprechend der Formel:



R^2 getrennt bei jedem Vorkommen ist: C_{1-3} -Alkyl oder ein Halogen;

R^3 getrennt bei jedem Vorkommen ist: C_{1-10} -Alkylen oder C_{5-50} -Cycloalkylen;

R^4 getrennt bei jedem Vorkommen ist: Wasserstoff, Methyl, Halogenmethyl oder Ethyl, mit der Maßgabe, dass nur ein R^4 auf eine Ethyleneinheit Methyl, Halogenmethyl oder Ethyl sein kann;

Q getrennt bei jedem Vorkommen ist: eine C_{1-10} -Hydrocarbyleinheit;

Q' getrennt bei jedem Vorkommen ist: Wasserstoff, Cyano oder eine C_{1-14} -Alkylgruppe;

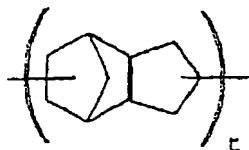
m unabhängig bei jedem Vorkommen ist: von 0 bis 4;

m' getrennt bei jedem Vorkommen ist: von 0 bis 3;

q ist: von 1 bis 80; und

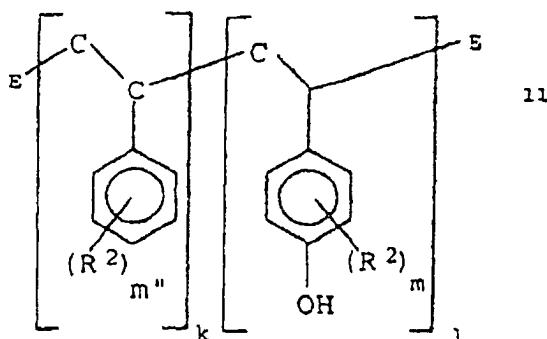
s ist: von 0 bis 10.

[0042] R¹ ist bevorzugt C₁₋₃-Alkylen, C₁₋₃-Halogenalkylen, Carbonyl, Schwefel oder eine direkte Bindung. R¹ ist mehr bevorzugt eine direkte Bindung, C₁₋₃-Alkylen, oder fluoriertes Propylen (=C(CF₃)₂). R¹ ist am meisten bevorzugt Propylen. R² ist bevorzugt Methyl, Brom oder Chlor und am meisten bevorzugt Methyl oder Brom. R³ ist bevorzugt C₁₋₃-Alkylen oder eine polycyclische Einheit entsprechend der Formel



worin t von 1 bis 6, bevorzugt von 1 bis 3, am meisten bevorzugt 1 ist. Bevorzugt ist m' von 0 bis 2. Bevorzugt ist m von 0 bis 2. Bevorzugt ist q von 2 bis 40, mehr bevorzugt von 2 bis 20 und am meisten bevorzugt von 5 bis 15. Cycloalkylen, wie es hier verwendet wird, bezieht sich auf monocyclische und polycyclische Kohlenwasserstoffeinheiten.

[0043] Eine andere Klasse von hydroxylhaltigen Verbindungen, welche vorteilhaft für elektrische Laminationswendungen ist, sind Copolymeren von Styrol und Hydroxystyrol entsprechend der schematischen Formel 11 (worin die allgemeine Formel nicht irgendeine besondere Ordnung der Monomereneinheiten nahelegt)



[0044] E ist eine geeignete Kettenabschlußgruppe, die Summe von k + 1 ist von 3 bis 10.000, und das Verhältnis von k zu 1 ist von 1:1 bis 50:1, m'' ist von 0 bis 5, und R² und m sind wie zuvor definiert.

[0045] Die am meisten bevorzugte Klasse von Polyhydroxykohlenwasserstoffen sind die Dihydroxyphenole einschließlich solcher, welche Substituenten enthalten, welche mit den phenolischen Gruppen nicht reaktionsfähig sind. Beispiele solcher Phenole sind: 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1'-Bis(2,5-dibrom-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfid, Resorcin und Hydrochinon. Bevorzugte dihydroxyphenolische Verbindungen sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol-A), Trimethylolpropan, 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion und 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)propan.

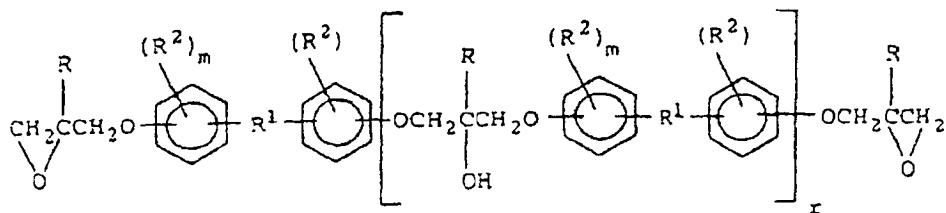
[0046] Da die Dihydroxyphenole zwei Äquivalente von Hydroxyleinheit pro Molekül liefern, ergibt die Reaktion dieser Arten mit einem Überschuß von Molekülen, welche Polyepoxidfunktionalität besitzen, eine "Verlängerung" der Molekulkette und entsprechende Varianz der Harzeigenschaften als ein Ergebnis von dem erhöhten Durchschnittsmolekulargewicht des Harzes. Die Dihydroxyphenole dienen als bifunktionelle Kettenverlängerungsmittel entsprechend den Ansprüchen. Wenn vorhanden, kann der bifunktionelle Kettenverlängerer günstigerweise bis zu 0,5 Äquivalente Epoxidfunktionalität, die ursprünglich in dem Harz vorhanden war, umfassen, bevorzugt ist der Kettenverlängerer mit 0 bis 0,4 Äquivalenten pro Äquivalent von Epoxidfunktionalität, die ursprünglich in dem Harz vorhanden war, vorhanden.

[0047] Wie hier verwendet, bezieht sich Halogenalkyl auf eine Verbindung mit einer Kohlenstoffkette und einem oder mehreren Kohlenwasserstoffe, die durch ein Halogen ersetzt sind. Halogenalkyl bedeutet ebenfalls Verbindungen, in welchen alle Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt worden sind. Alkylen, wie es hier verwendet wird, bezieht sich auf eine zweiseitige Alkyleinheit.

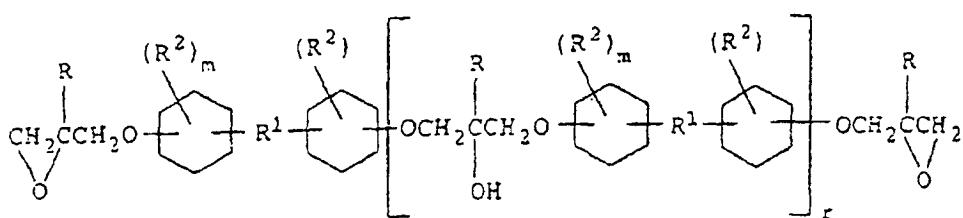
[0048] Der Ausdruck Hydrocarbyl, wie er hier verwendet wird, bezeichnet eine beliebige aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, aryl-substituierte aliphatische oder cycloaliphatische oder aliphatische oder cyclo-

lipatisch-substituierte aromatische Gruppe. Die aliphatischen Gruppen können gesättigt oder ungesättigt sein. In gleicher Weise bedeutet der Ausdruck Hydroxycarboxy eine Hydrocarbylgruppe, welche eine Sauerstoffbindung hierzwischen und dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden ist, besitzt.

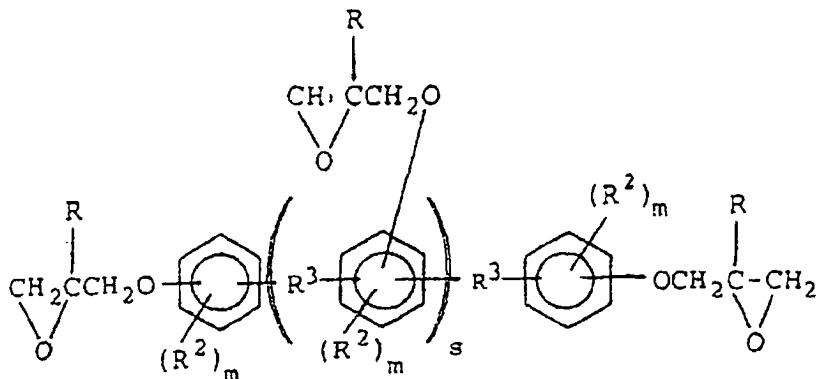
[0049] Die Polyepoxide entsprechen bevorzugt einer der Formeln 6 bis 9.



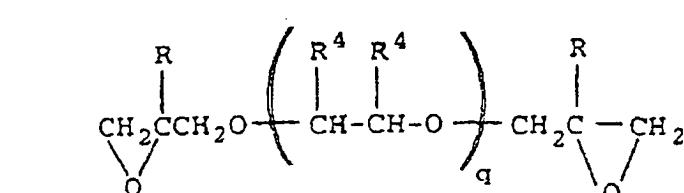
6



7



8



9

worin R, R¹, R², R³, R⁴, m, m', s und q wie zuvor definiert sind; r von 0 bis 40, bevorzugt von 0 bis 10, mehr bevorzugt von 1 bis 5 ist. Bevorzugt ist s von 0 bis 8 und am meisten bevorzugt 1 bis 4.

[0050] Brauchbare Epoxidverbindungen sind die Diglycidylether von Verbindungen mit einem Durchschnitt von mehr als einer aliphatischen Hydroxylgruppe pro Molekül wie beispielsweise aliphatische Diole, Polyetherdiole, Polyethertrirole, Poly-ethertetrole und eine beliebige Kombination hiervon. Ebenfalls brauchbar sind die Alkylenoxidaddukte von Verbindungen, welche einen Durchschnitt von mehr als einer aromatischen Hydroxylgruppe pro Molekül besitzen, wie beispielsweise die Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxidaddukte von Dihydroxyphenolen, Biphenolen, Bisphenolen, halogenierten Bisphenolen, alkylierten Bisphenolen, Trisphenolen, Phenol-Aldehydnovolakharzen, halogenierten Phenol-Aldehydnovolakharzen, alkylierten Phenol-Aldehydnovolakharzen, Kohlenwasserstoff-Phenolharzen, Kohlenwasserstoff-halogenierten Phenolharzen oder Kohlenwasserstoff-alkylierten Phenolharzen oder jede beliebige Kombination hiervon.

[0051] Bevorzugte Epoxidharze schließen beispielsweise ein: die Diglycidylether von Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Biphenol, Bisphenol-A, Bisphenol-AP (1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan), Bisphenol-

nol-F, Bisphenol-K, Tetrabrombisphenol-A, Phenol-Formaldehydnovolakharze, alkyl-substituierte Phenol-Formaldehydharze, Phenol-Hydroxybenzaldehydharze, Kresol-Hydroxybenzaldehydharze, Dicyclopentadien-Phenolharze, Dicyclopentadien-substituierte Phenolharze, Tetramethylbiphenol, Tetramethyltetrabrombiphenol, Tetramethyltribrombiphenol, Tetrachlorbisphenol-A und jede beliebige Kombination hiervon.

[0052] Bei einer Ausführungsform beziehen sich Polyepoxide auf ein verlängertes Epoxidharz, welches das Reaktionsprodukt von einem oder mehreren Polyepoxiden, wie zuvor beschrieben, mit einem oder mehreren Polyhydroxykohlenwasserstoffen oder einem halogenierten Derivat hiervon ist. Solche Polyhydroxykohlenwasserstoffe wurden zuvor beschrieben. Alternativ kann ein Polyepoxid mit einem carboxylsubstituierten Kohlenwasserstoff umgesetzt werden. Ein carboxylsubstituierter Kohlenwasserstoff ist eine Verbindung mit einem Kohlenwasserstoffrückgrat und einer oder mehreren Carboxyleinheiten, bevorzugt mehr als einer und am meisten bevorzugt zwei. Bevorzugt entsprechen solche Verbindungen der Formel 10:



10

worin R^5 eine C_{1-90} -Hydrocarbyleinheit, welche wahlweise Sauerstoff enthält, längs des Rückgrates ist, und $u = 1$ oder größer ist. R^5 ist bevorzugt ein C_{1-40} -gerad- oder verzweigtkettiges Alkan oder Alken, das wahlweise Sauerstoff enthält.

[0053] Bevorzugt ist $u = 1$ bis 4 und am meisten bevorzugt 2. Fettsäuren und Fettsäuredimere gehören zu den brauchbaren carbonsäuresubstituierten Kohlenwasserstoffen. Eingeschlossen in den Fettsäuren sind: Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Octansäure, Versatinsäure, Decansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Palmitinoleinsäure, O-leinsäure, Linoleinsäure, Linolensäure, Erucasäure, Pentadecansäure, Margarinesäure, Arachidinsäure und Dimere hiervon.

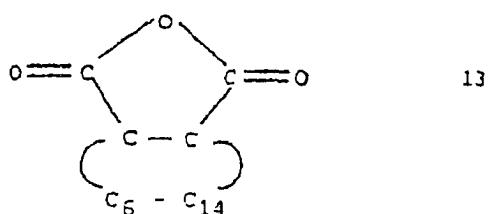
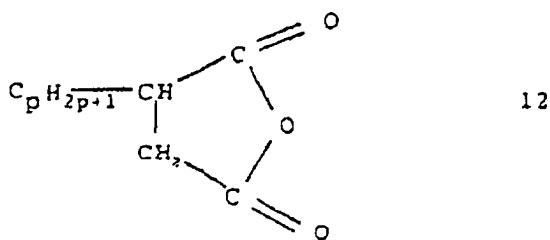
[0054] Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden ein oder mehrere Polyhydroxykohlenwasserstoffe oder halogenierte Derivate hiervon und ein oder mehrere carboxylsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit dem Polyglycidylether einer Polyhydroxyverbindung oder einem halogenierten Derivat hiervon umgesetzt. Arbeitsweisen zur Durchführung einer solchen Reaktion sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Siehe "The Handbook of Epoxy Resins" von H. Lee und K. Neville (1967) McGraw Hill, New York, sowie die US-Patente 2 633 458, 3 477 990, 3 821 243, 3 907 719, 3 975 397 und 4 071 477. Wahlweise kann eine kleine Menge eines monohydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffs in das Reaktionsgemisch eingegeben werden.

[0055] Weitere Vernetzungsmittel, welche in dieser Erfindung brauchbar sind, sind hydroxyfunktionelle Verbindungen mit einer Hydroxylfunktionalität von 2,2 oder mehr, Dicarbonylsäureanhydride und Copolymeren von Styrol und Hydroxystyrol, wenn in Kombination verwendet. Obwohl keine Beschränkung auf einen bestimmten Mechanismus gegeben sein soll, ist dies so zu verstehen, dass die Polyhydroxyvernetzungsmittel mit Epoxiden in der traditionellen Weise reagieren, die von Lee und Neville, siehe oben, auf Seiten 5–13 und ff. beschrieben ist. Die Anwesenheit einer Durchschnittsfunktionalität größer als 2, d. h. 2,2 oder mehr, bewirkt, dass das Polyhydroxyvernetzungsmittel eine Vernetzungsbindung zwischen Ketten von Epoxidmolekülen bewirkt. Das Dicarbonylsäureanhydrid reagiert einerseits mit einem sekundären Hydroxid, das durch die Öffnung eines Oxiranringes eines Polyepoxides gebildet wird, das eine Esterbindung am Ort des sekundären Hydroxids bildet, und Ausbildung der Carbonylfunktion mit der anderen Säureanhydrideinheit. Die Carbonylfunktionalität ist dann verfügbar, um in der traditionellen Weise mit einem Oxiranring eines getrennten Epoxids zu reagieren (Lee und Neville, Seite 12–2 und ff.). Das Anhydrid bildet so eine Vernetzungsfunktion zwischen zwei Molekülketten an Punkten der Kette, wo sie aus der Öffnung von Oxiranringen gebildet wurden.

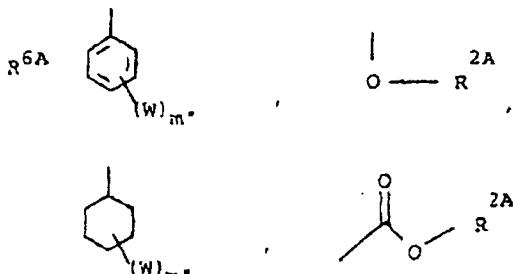
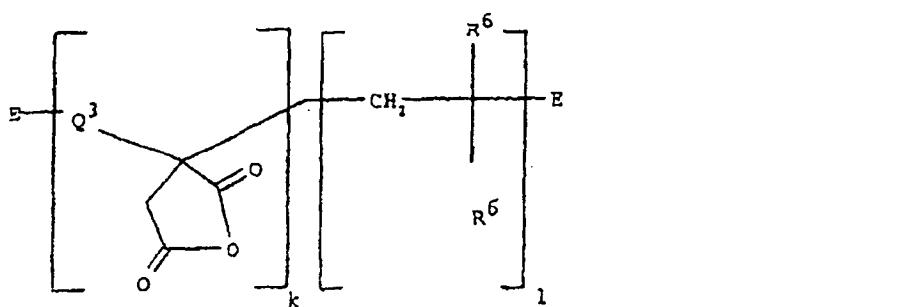
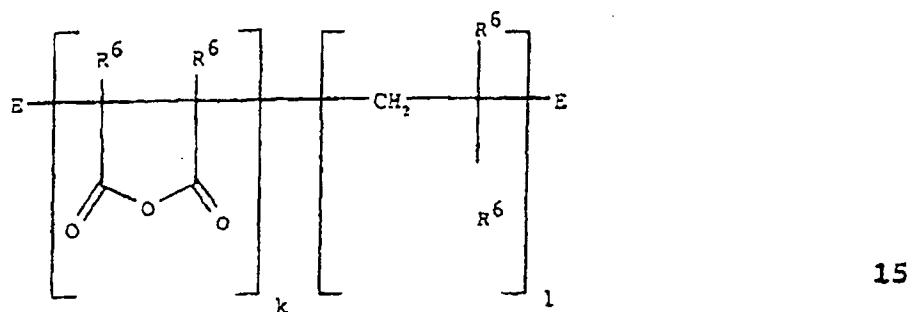
[0056] Das Kettenverlängerungsmittel ist beschrieben als Dihydroxyphenole einschließlich. Die Funktionalität von zwei für die Kettenverlängerung steht im Gegensatz zu der Funktionalität von größer als zwei, welche für das polyhydroxyfunktionelle Vernetzungsmittel beschrieben wurde.

[0057] Beispiele für weitere Vernetzungsmittel schließen unter anderem ein: aromatisches Polyhydroxy enthaltende Verbindungen, wie oben beschrieben, die polybasischen Säuren und ihre Anhydride, wie beispielsweise die Di-, Tri- und höheren Carbonsäuren wie Oxalsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Bernsteinsäure, alkyl- und alkenyl-substituierte Bernsteinsäuren, Weinsäure, und partiell die polymerisierten ungesättigten Säuren wie beispielsweise solche, welche wenigstens 10 Kohlenstoffatome und bevorzugt mehr als 14 Kohlenstoffatome enthalten, wie beispielsweise Dodecencarbonäure, 10,12-Eicosadiencarbonäure und Anhydride wie Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Nadinsäureanhydrid (Bicyclo-[2.2.1]-5-hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid und seine Isomere), Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Nadinmethylanhidrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid,

Dodecetylbernsäureanhydrid, Tricarballylsäureanhydrid, Linoleinsäureaddukt von Maleinanhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, Pyromellitidianhydrid, Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid, Polycarbonsäureanhydride entsprechend den Formeln 12 und 13



und Copolymeren von ethylenartig ungesättigten Anhydriden und einer Vinylverbindung, beispielsweise: Styrol-Maleinanhydridcopolymeren und andere, beispielsweise beschrieben in der WO 95/06075 und ebenfalls entsprechend den Formeln 15 und 16:



worin R^6 ist: Wasserstoff, ein C_{1-3} -Allyl oder R^{6A} ;
 Q^3 ist: C_{1-30} -Carbonyl oder Methyl, vorausgesetzt, dass, falls
 $Q^3 = \text{Methyl}$ ist, es mit den Substituenten entsprechend R^{6A} substituiert sein kann;

W ist: -OH oder -COOH;

R^{2A} sein kann: C_{1-30} -Alkyl, Halogen oder Wasserstoff; E und m" wie zuvor definiert sind.

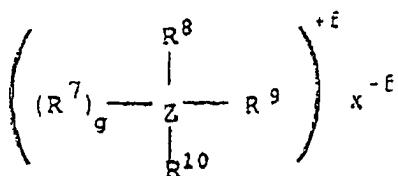
[0058] Copolymer von Styrol und Maleinanhydrid mit einem Molekulargewicht (M_w) in dem Bereich von 1500 bis 50.000 und einem Anhydridgehalt von mehr als 15% sind besonders bevorzugt. Kommerzielle Beispiele dieser Materialien schließen ein SMA 1000, SMA 2000 und SMA 3000 mit Styrol-Maleinanhydridverhältnissen von 1:1, 2:1 bzw. 3:1 und einem Molekulargewicht im Bereich von 6.000 bis 15.000, sind erhältlich von Elf Atochem S. A.

[0059] Katalysatoren, welche in dieser Verbindung brauchbar sind, sind solche Katalysatoren, welche die Reaktion eines Polyepoxids mit einem Vernetzungsmittel katalysieren, und welche in Anwesenheit des Inhibitors bei niedrigeren Temperaturen latent bleiben. Bevorzugt ist der Katalysator bei Temperaturen von 140°C oder darunter und mehr bevorzugt von 150°C oder darunter latent. Latentheit wird durch eine Erhöhung von wenigstens 10% der Gelierungszeit demonstriert, bestimmt mittels eines Streichhärte-Tests, durchgeführt bei 150°C bis 170°C. Beispiele von bevorzugten Katalysatoren sind Verbindungen, welche Amin-, Phosphin-, heterocyclische Stickstoff-, Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium- oder Sulfoniumeinheiten enthalten. Mehr bevorzugte Katalysatoren sind die heterocyclischen Stickstoff und Amin enthaltenden Verbindungen und noch mehr bevorzugte Verbindungen sind heterocyclische stickstoffhaltige Verbindungen.

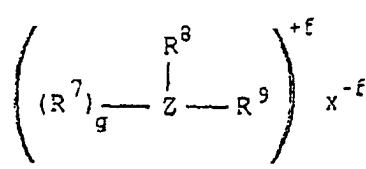
[0060] Da die reaktiven Einheiten der Kettenverlängerungsverbindungen und der Vernetzungsverbindungen häufig dieselben sind, kann ein beschriebener Katalysator dazu wirken, die Kettenverlängerungs- und Kettenvernetzungsreaktionen zu katalysieren.

[0061] Unter bevorzugten Katalysatoren sind solche, welche durch die folgenden Formeln 17 oder 18 wiedergegeben werden:

Formel 17



Formel 18



worin jedes R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig eine Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, oder eine Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 9 Kohlenstoffatomen ist, wobei diese Gruppe ebenfalls ein oder mehrere Sauerstoff-, Schwefel-, Halogen- oder Stickstoffatome enthält, und zwei dieser Gruppen R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} miteinander kombiniert sein können, um einen heterocyclischen Ring zu bilden, der ein oder mehrere von Kohlenstoffatomen verschiedene Atome enthält; jedes X der Anionteil einer Säure einer relativ starken nucleophilen Säure ist; Z = Phosphor, Stickstoff, Schwefel oder Arsen ist, f einen Wert gleich der Wertigkeit des Anions X hat, und g einen Wert von null oder 1 in Abhängigkeit von der Wertigkeit von Z, hat.

[0062] Besonders geeignete Onium- oder Aminverbindungen, welche als Katalysatoren brauchbar sind, schließen beispielsweise ein: Ethyltriphenylphosphoniumacetat, Ethyltriphenylphosphoniumacetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumacetat, Tetrabutylphosphoniumacetat-Essigsäurekomplex, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumjodid, Tetraethylphosphoniumchlorid, Tetraethylphosphoniumjodid, Tetraethylphosphoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumhydroxid, N-Methylmorpholin, 2-Methylimidazol, Triethylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyleniamin, Ethyltri(2-hydroxyethyl)ammoniumhydroxid, Ethyltri(2-ethoxyethyl)ammoniumhydroxid, Triethyl(2-thioethylethyl) ammoniumhydroxid, N-Methyl-N-methylen-methanaminiumacetat, N-Methyl-N-methylen-methanaminiumacetat-Essigsäurekomplex, N-Methyl-N-methylenmethanaminiumchlorid, N-Methyl-N-methylenmethanaminiumjodid, N-Methylpyridiniumacetat, N-Methylpyridiniumacetat-Essigsäurekomplex, N-Methylpyridiniumchlorid, N-Methylpyridiniumjodid, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumacetat, 1-Ethyl-2,3-dimethyl-imidazoliumacetat-Essigsäurekomplex, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-2,3-dimethyl-imidazoliumjodid, N-Methylchinoliniumacetat, N-Methylchinoliniumacetat-Essigsäurekomplex, N-Methylchinoliniumchlorid, N-Methylchinoliniumjodid, N-Methyl-1,3,5-triaziniumacetat, N-Methyl-1,3,5-triaziniumacetat-Essigsäurekomplex, N-Methyl-1,3,5-triaziniumchlorid, N-Methyl-1,3,5-triaziniumjodid und jede beliebige Kombination hiervon.

[0063] Die als Katalysatoren brauchbaren Aminverbindungen, welche geeigneterweise hier verwendet wer-

den können, schließen beispielsweise ein: primäre, sekundäre, tertiäre, aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine.

[0064] Bevorzugte nicht-heterocyclische Amine, welche hier verwendet werden können, schließen solche ein, die geeigneterweise von 1 bis 60, mehr bevorzugt von 2 bis 27, am meisten geeignet von 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugte Amine schließen beispielsweise ein: Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, Tri-n-propylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Triisopropylamin, Butylamin, Dibutylamin, Tributylamin, Methyl dibutylamin und Kombinationen hiervon.

[0065] Varianten werden unter Aminkatalysatoren beobachtet. Die Beispiele 6, 12, 14 und 16 zeigen eine breite Variation von T_g und Gelierungszeit.

[0066] Unter bevorzugten tertiären Aminen, welche als Katalysatoren verwendet werden können, sind solche Mono- oder Polyamine mit einer offenkettigen oder cyclischen Struktur, bei denen alle Aminwasserstoffe durch geeignete Substituenten ersetzt sind, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffreste, und bevorzugte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste. Beispiele dieser Amine schließen unter anderem ein: Methyl-diethanolamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Triphenylamin, Tricyclohexylamin, Pyridin und Chinolin. Bevorzugte Amine sind die Trialkyl-, Tricycloalkyl- und Triarylamine, wie Triethylamin, Triphenylamin, Tri(2,3-dimethylcyclohexyl)amin und die Alkyldialkanolamine, wie Methyldiethanolamine und die Trialkanolamine, wie Triethanolamin. Ebenfalls brauchbar sind 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en(1,5-5).

[0067] Besonders bevorzugt für die Katalyse der Reaktion zwischen Polyepoxiden und hydroxyhaltigen Vernetzungsmitteln (bei denen es sich um Copolymeren von einem ethylenisch ungesättigten Anhydrid und einer Vinylverbindung handelt) sind tertiäre Aminbeschleuniger wie Benzylidimethylamin, Tris-(dimethylaminomethyl)phenol und Imidazolverbindungen.

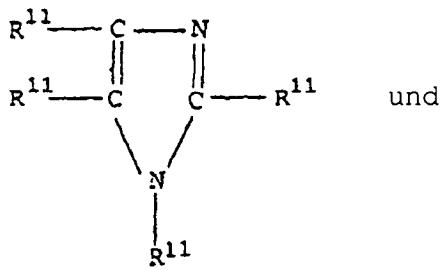
[0068] Bevorzugt sind die Addukte von beliebigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen sekundären Aminverbindungen und einem Epoxidharz, das einen Durchschnitt von mehr als einer vicinalen Epoxidgruppe pro Molekül hat, wie beispielsweise ein Addukt von 2-Methylimidazol und dem Diglycidylether von Bisphenol-A. Diese Addukte können in einfacher Weise durch Umsetzung der sekundären Aminverbindung mit dem Epoxidharz bei einer Temperatur von 25°C bis 50°C, bevorzugt von 60°C bis 125°C, mehr bevorzugt von 80°C bis 100°C hergestellt werden. Die sekundäre Aminverbindung und das Epoxidharz werden in Mengen verwendet, welche ein Verhältnis von Einheiten von sekundärer Aminverbindung pro Epoxidgruppe von 1:1 bis 5:1, bevorzugt von 1:1 bis 3:1, mehr bevorzugt von 1:1 bis 1,5:1 liefert. Die Addukte können in Anwesenheit von einem beliebigen geeigneten Lösungsmittel wie beispielsweise Alkoholen, Ethern, Glycolethern und Ketonen hergestellt werden.

[0069] Beispiele von heterocyclischen Stickstoffverbindungen, welche hier brauchbar sind, schließen solche ein, die im US-Patent 4 925 901 beschrieben sind.

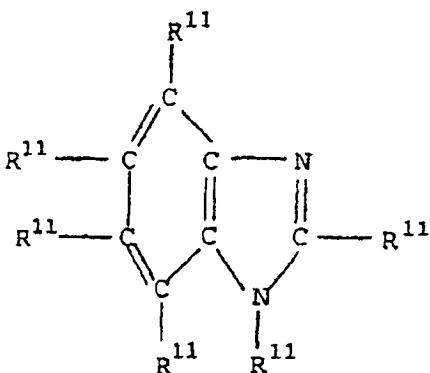
[0070] Bevorzugte heterocyclische sekundäre und tertiäre Amine oder stickstoffhaltige Verbindungen, welche hier verwendet werden können, schließen beispielsweise ein: Imidazole, Imidazolidine, Imidazoline, Oxazole, Pyrrole, Thiazole, Pyridine, Pyrazine, Morpholine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrrolidine, Pyrazole, Chinoxaline, Chinazoline, Phthalozine, Chinoline, Purine, Indazole, Indole, Indolazine, Phenazine, Phenarsazine, Phenothiazine, Pyrrolidine, Indoline, Piperidine, Piperazine und Kombinationen hiervon.

[0071] Zu einer mehr bevorzugten Klasse von heterocyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen, welche als Katalysatoren nützlich sind, gehören solche, welche in dem heterocyclischen Ring besitzen (1) eine substituierte Gruppe C=N-C und (2) eine sekundäre Aminogruppe, einschließlich der Imidazole, wie der substituierten Imidazole und Benzimidazole entsprechend den Formeln 19 und 20:

19



20



und

worin R¹¹ unabhängig bei jedem Vorkommen ausgewählt ist aus Wasserstoffatomen, Halogenatomen oder einem organischen Rest wie beispielsweise einem Kohlenwasserstoffrest oder einem substituierten Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise den ester-, ether-, amid-, imid-, amino-, halogen- oder mercaptosubstituierten C₁-C₅-Kohlenwasserstoffresten. Alternativ können zwei benachbarte R¹¹ kombinieren, um einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zu bilden. Besonders bevorzugte Imidazole sind solche, in denen R¹¹ ein Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffrest ist, und bevorzugt ein Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Arylalkylreste, und besonders solche, welche nicht mehr als 15 Kohlenstoffatome enthalten.

[0072] Eine mehr detaillierte Beschreibung der Chemie der Imidazole und Benzimidazole einschließlich ihrer Eigenschaften und Strukturformeln findet sich in dem Buch von Klaus Hofmann mit dem Titel "Imidazole and Its Derivates", veröffentlicht von Interscience Publishers, Inc., New York (1953). Beispiele von Imidazolen schließen unter anderem ein: Imidazol, Benzimidazol und substituierte Beispiele. Bevorzugte substituierte Imidazole schließen ein: 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethylimidazol, 2-Propylimidazol, 2-Butylimidazol, 2-Pentylimidazol, 2-Hexylimidazol, 2-Cyclohexylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Nonylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, 2-Phenyl-4-methylimidazol, 1-Benzylimidazol, 1-Ethyl-2-methylbenzimidazol, 2-Methyl-5,6-benzimidazol, 1-Vinylimidazol, 1-Allyl-2-methylimidazol, 2-Cyanoimidazol, 2-Chlorimidazol, 2-Bromimidazol, 1-(2-Hydroxypropyl)-2-methylimidazol, 2-Phenyl-4,5-dimethylolimidazol, 2-Phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazol, 2-Chlormethylbenzimidazol, 2-Hydroxybenzimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Cyclohexyl-4-methylimidazole, 4-Butyl-5-ethylimidazol, 2-Butoxy-4-allylimidazol, 2-Carboethoxybutylimidazol, 4-Methylimidazol, 2-Octyl-4-hexylimidazol, 2-Methyl-5-ethylimidazol, 2-Ethyl-4-(2-ethylamino)imidazol, 2-Methyl-4-mercaptoproethylimidazol, 2,5-Chlor-4-ethylimidazol und Mischungen hiervon. Besonders bevorzugt sind die alkylsubstituierten Imidazole, 2,5-Chlor-4-ethylimidazol und phenylsubstituierten Imidazole und Mischungen hiervon. Noch mehr bevorzugt sind 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Phenylimidazol und 1-Methylimidazol.

[0073] Der Reaktionsinhibitor ist Borsäure, Lewissäuren, welche Bor enthalten, wie Alkyborat, Alkyboran, Trimethoxyboroxin, und Säure mit einem schwachen nucleophilen Anion, wie Perchlorsäure, Tetrafluorborosäure und organische Säuren mit einem pKa von 1 bis 3, wie Salicylsäure, Oxalsäure und Maleinsäure. Borsäure, wie hier verwendet, bezieht sich auf Borsäure oder Derivate hiervon einschließlich Metaborsäure und Borsäureanhydrid, Kombinationen einer Lewissäure mit Borsalzen wie: Alkyborat oder Trimethoxyboroxin. Borsäure wird gegenüber Maleinsäure und Salicylsäure bevorzugt. Bei konstanten Gehalten von Katalysator ergeben steigende Mengen von Inhibitoren entsprechende Steigerung der Gelierungszeit.

[0074] Der Inhibitor und Katalysatoren können getrennt zu den Zusammensetzungen dieser Erfindung zugesetzt werden, oder sie können als ein Komplex zugegeben werden. Der Komplex wird durch Inkontaktbringen und inniges Vermischen einer Lösung des Inhibitors mit einer Lösung des Katalysators gebildet. Wahlweise kann eine Säure mit einem schwachen nucleophilen Anion vorliegen. Die erforderliche Kontaktzeit zur Bildung des Komplexes hängt von dem ausgewählten Lösungsmittel und der Temperatur ab. Ein solches Inkontaktbringen wird im allgemeinen bei Umgebungstemperatur durchgeführt, obwohl andere Temperaturen angewandt werden können, beispielsweise Temperaturen von 0°C bis 100°C, mehr bevorzugt von 20°C bis 60°C.

[0075] Die Kombination von ausgewählter Temperatur und ausgewähltem Lösungsmittel erlaubt im allgemeinen die Bildung des Komplexes in 1 bis 120 Minuten, bevorzugt innerhalb von 10 bis 60 Minuten. Die für jede Komponente verwendeten Lösungsmittel sind bevorzugt mischbar. Am meisten bevorzugt wird dasselbe Lösungsmittel verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel für den Katalysator und den Inhibitor sind polare Lösungsmittel. Niedere Alkohole mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen liefern gute Löslichkeit und Flüchtigkeit zur Entfernung aus der Harzmatrix, wenn Prepregs gebildet werden, wobei Methanol am meisten bevorzugt ist. Alter-

nativ können die Komponenten des Komplexes in reiner Form in Kontakt gebracht werden bei Abwesenheit von Lösungsmittel und, wie beschrieben, umgesetzt werden.

[0076] Polare Lösungsmittel sind besonders brauchbar zum Auflösen von Inhibitoren von Borsäure oder Lewissäuren, die von Bor abstammen. Falls die polaren Lösungsmittel hydroxyhaltig sind, besteht eine mögliche Konkurrenz für verfügbares Carbonsäureanhydrid zwischen der Hydroxyeinheit des Lösungsmittels und dem sekundären Hydroxyl, welches bei Öffnung des Oxiranringes gebildet wird. So sind polare Lösungsmittel, welche keine Hydroxyeinheiten enthalten, brauchbar, beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran. Ebenfalls brauchbar sind Dihydroxy- und Trihydroxykohlenwasserstoffe, welche wahlweise Ethereinheiten enthalten, oder Glycoether mit zwei oder drei Hydroxylgruppen. Bevorzugt sind C₂₋₄-Di- oder Trihydroxyverbindungen, beispielsweise 1,2-Propandiol, Ethylenglycol und Glycerin. Die Polyhydroxyfunktionalität des Lösungsmittels erleichtert es, dass das Lösungsmittel als Kettenverlängerer oder Vernetzer entsprechend dem möglichen Mechanismus, wie er zuvor in Bezug auf Vernetzungsmittel beschrieben wurde, dient.

[0077] Die Menge des vorliegenden Inhibitors relativ zu dem Katalysator in der Zusammensetzung kann eingeregelt werden, um die Gelierungszeit der Epoxidharzzusammensetzung einzustellen. Bei einem gewünschten Katalysatorgehalt kann die relative Menge von Inhibitor herabgesetzt werden, um die Gelierungszeit zu erniedrigen. Zur Erhöhung der Gelierungszeit kann die Menge von Inhibitor ohne Veränderung des Katalysatorgehaltes erhöht werden.

[0078] Alternativ können katalytische Produkte der vorliegenden Erfindung *in situ* in Anwesenheit des Epoxidharzes durch Zugabe jeder Komponente zu dem Epoxidharz in einer beliebigen Reihenfolge unter im wesentlichen denselben Bedingungen, wie zuvor erwähnt, hergestellt werden.

[0079] Das Molverhältnis von Inhibitor (oder Mischung von unterschiedlichen Inhibitoren) zu Katalysatoren ist dasjenige Verhältnis, welches ausreicht, um die Reaktion des Polyepoxids oder des verlängerten Epoxidharzes zu hemmen, was durch eine Erhöhung der Gelierungszeit im Vergleich zu einer ähnlichen Zusammensetzung, die frei von Inhibitor ist, gezeigt wird. Einfache Versuche können die speziellen Gehalte von Inhibitor oder Mischungen festlegen, welche die Gelierungszeit erhöhen, jedoch eine vollständige Aushärtung bei erhöhten Temperaturen erlauben. Ein bevorzugter Bereich des Molverhältnisses von Inhibitor und wahlweiser Säure mit schwachem nucleophilen Anion oder anderen Lewissäuren zu Katalysator, wo bis zu 5,0 phr Borsäure verwendet wird, ist von 0,1:1,0 bis 4,0:1,0, wobei ein mehr bevorzugter Bereich von 0,4:1,0 bis 3,0:1,0 ist, mit einem noch stärker bevorzugten Bereich von 0,7:1,0 bis 1,5:1,0.

[0080] Die am meisten bevorzugten Verhältnisse hängen davon ab, welche Onium- oder Aminverbindung mit der Borsäure oder der besonderen Mischung von Borsäure, Säure mit einem schwachen nucleophilen Anion und Lewissäuren vermischt wird, wobei beispielsweise das bevorzugte Verhältnis von Molen Borsäure oder Mischung von Borsäure oder seinen Analogen, Lewissäure mit einem schwachen nucleophilen Anion, Säuren wie Alkylborat, Alkylboran, Trimethoxyboroxin, einer Säure mit einem schwachen nucleophilen Anion, wie Perchlorsäure, Tetrafluorborsäure und anderen Säuren wie Salicylsäure, Oxalsäure und Maleinsäure, pro Mol von Imidazolverbindung ist von 0,6:1 bis 1,5:1, während das am meisten bevorzugte Verhältnis in dem Bereich von 0,75:1 bis 1,4:1 liegt. Für Phosphoniumverbindungen ist das bevorzugte Verhältnis für die Borsäure oder die analoge Verbindung oder Lewissäure von 0,8:1 bis 1,35:1, mehr bevorzugt von 1,1:1 bis 1,25:1 Mol Säure pro Mol von Phosphoniumverbindung. Für andere Katalysatoren können routinemäßige Versuche zur Reaktivität die optimalen Verhältnisse von Borsäure zu Onium- oder Aminverbindung festlegen, indem die Komponenten zusammen in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt werden und einfache routinemäßige Versuche durchgeführt werden.

[0081] Wenn eine Mischung von Borsäure, wahlweise einer Lewissäure und einer Säure mit einem schwachen nucleophilen Anion verwendet werden, werden sie in einer Menge eingesetzt, welche ein Verhältnis von Molen von Borsäure zu Molen von Säure mit einem schwachen nucleophilen Anion von 0,1:1 bis 0,9:1, bevorzugt von 0,2:1 bis 0,8:1, mehr bevorzugt von 0,3:1 bis 0,7:1 liefert.

[0082] Die katalytischen Produkte der vorliegenden Erfindung können alleine oder in Kombination mit anderen Katalysatoren verwendet werden. Geeignete katalytische Produkte ergeben sich aus der Reaktion der Onium- oder Aminverbindungen oder einer Kombination hiervon mit einer anorganischen Säure, welche ein schwaches Nucleophil enthält. Unter dem Ausdruck "schwaches Nucleophil" oder "schwach nucleophil" ist zu verstehen, dass das Material einen Nucleophilizitätswert "n" von größer als null und weniger als 2,5 nach der Methode hat, die von C. G. Swain und C. B. Scott in J. Am. Chem. Society, Vol. 75, S. 141 (1953) beschrieben

ist.

[0083] Organische Säuren mit einem pKa-Wert von 1 bis 3 ergeben ebenfalls gute Ergebnisse in Kombination mit katalytischen Produkten. Typische Beispiele schließen Salicylsäure, Oxalsäure und Maleinsäure und Mischungen hiervon ein.

[0084] Bevorzugte anorganische Säuren, welche ein schwach nucleophiles Anion oder schwaches Nucleophil haben, schließen beispielsweise ein Fluorborsäure, Fluorarsensäure, Fluorantimonsäure, Fluorphosphorsäure, Chlorborsäure, Chlorarsensäure, Chlorantimonsäure, Chlorphosphorsäure, Perchlorsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und eine beliebige Kombination hiervon. Am meisten bevorzugt ist Fluorborsäure.

[0085] Bei einer Ausführungsform kann das Diepoxid, der Dihydroxykohlenwasserstoff oder der halogenierte Dihydroxykohlenwasserstoff und der Inhibitor vor der Zugabe des Vernetzers und des Katalysators in Kontakt gebracht werden. Solche brauchbaren polyfunktionellen Dihydroxykohlenwasserstoffe oder halogenierten Dihydroxykohlenwasserstoffe sind auf dem Fachgebiet wohlbekannt, siehe beispielsweise Lee und Neville, siehe oben, sowie US-Patent 4 594 291, Spalte 8, Zeilen 24 bis 36.

[0086] Konzentrationen von Komponenten, welche zur Beschreibung dieser Erfindung benutzt werden, werden als Teile in Gewicht von Komponenten pro 100 Teile von Harz in Gewicht (phr) gemessen, falls nichts anderes angegeben ist. Solche 100 Teile Harz bezieht sich spezifisch auf das in der Zusammensetzung enthaltene Polyepoxid. Die Menge von Vernetzungsmittel, welche vorliegen kann, kann in Abhängigkeit von dem besonderen verwendeten Vernetzungsmittel variieren. Im Fall von einem Polyepoxidharzvernetzungsmittel des Copolymeren eines ethylenartig ungesättigten Anhydrids und von einem Vinylverbindungstyp, beispielsweise: Styrol-Maleinanhydridcopolymer, betragen die Mengen von Vernetzungsmittel von 30 bis 150 Teile Vernetzungsmittel pro 100 Teile Harz, in Gewicht, mehr bevorzugt von 35 bis 130 und am meisten bevorzugt von 40 bis 110 Teilen. Vernetzungsmittel in Form einer aromatischen hydroxylhaltigen Verbindung kann in Mengen eingesetzt werden, welche ein Verhältnis von aromatischen Hydroxylgruppen zu Epoxidgruppen bevorzugt von 0,05:1 bis 20:1, mehr bevorzugt von 0,1:1 bis 10:1, am meisten bevorzugt von 0,2:1 bis 5:1 liefern. Wenn sowohl hydroxylhaltige Verbindungen als auch Säureanhydride zusammen verwendet werden, kann das Molverhältnis von Epoxidgruppen zu der Summe der Anhydridgruppen und Hydroxylgruppen verwendet werden.

[0087] Die Katalysatoren werden in einer ausreichenden Menge verwendet, um eine im wesentlichen vollständige Aushärtung des Epoxidharzes mit einiger Vernetzung zu ergeben. Bevorzugt wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 5 Teile pro 100 Teile Harz eingesetzt, wobei 0,05 bis 2,0 Teile pro 100 Teile Harz mehr bevorzugt sind und von 0,1 bis 1,5 Katalysator pro 100 Teile von Harz am meisten bevorzugt sind. Alternativ ist die Menge des Katalysators, angegeben in Millimol pro Epoxidäquivalent, bevorzugt von 0,05 bis 100, mehr bevorzugt von 0,1 bis 50, noch mehr bevorzugt von 0,5 bis 20, am meisten bevorzugt von 1 bis 10 Millimol Katalysator pro Epoxidäquivalent.

[0088] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung können zum Beschichten von einem beliebigen Gegenstand, bei welchem eine Beschichtung gewünscht wird, verwendet werden. Ein solcher Gegenstand kann mit der Zusammensetzung beschichtet werden, und die Beschichtung kann partiell gehärtet oder vollständig ausgehärtet werden. Bei der Ausführungsform, bei welcher die Beschichtung partiell gehärtet wird, kann der Gegenstand weiter verarbeitet werden, so dass das partiell gehärtete Harz abschließend ausgehärtet werden kann. Der beschichtete Gegenstand kann ein beliebiges Substrat sein, beispielsweise Metall, Zement und Verstärkungsmaterial. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand ein faserartiges Verstärkungsmaterial für Komposite oder Laminate.

[0089] Das Verstärkungsmaterial, welches mit den Zusammensetzungen dieser Erfindung beschichtet werden kann, schließt ein beliebiges Material ein, welches von dem Fachmann auf dem Gebiet bei der Bildung von Kompositen, Prepregs und Laminaten verwendet wird. Beispiele der Formen solcher Materialien sind Stoffe, Maschenware, Bahnen oder Fasern. Bevorzugt sind solche Materialien aus Glasfasern, Papier, Kunststoffmaterialien wie aromatischen Polyamiden und Graphit hergestellt. Bevorzugte Materialien schließen Glas oder Fiberglas in Form von Stoff oder Bahn ein. Andere Zusatzstoffe können ebenfalls vorliegen einschließlich Füllstoffen, fargebenden Mitteln, Pigmenten, Tensiden und Fließkontrollmitteln.

[0090] Zusammensetzungen, welche Polyepoxid, Vernetzungsmittel, Katalysator und Inhibitor enthalten, können mit einem Gegenstand in Kontakt gebracht werden, der bei einem beliebigen dem Fachmann auf dem Gebiet bekannten Verfahren eingesetzt wird. Beispiele solcher Kontaktierungsmethoden schließen Pulverbeschichtung, Sprühbeschichtung und Kontaktbringen des Gegenstandes mit einem die Zusammensetzung ent-

haltenden Bad ein. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Gegenstand mit der Zusammensetzung in einem Bad in Kontakt gebracht. Bevorzugt enthält das Bad von 40 bis 90% Feststoffe. In einem solchen Bad sind die verschiedenen Komponenten der Epoxidharzzusammensetzungen in dem Bad aufgelöst oder suspendiert. Ein einzelnes Lösungsmittel oder eine Lösungsmittelmischung können für das Bad verwendet werden, jedoch wird bei zahlreichen Anwendungen ein getrenntes Lösungsmittel für jede zu dem Gemisch zugesetzte Komponente benutzt. Es ist bevorzugt, dass die verschiedenen verwendeten Lösungsmittel miteinander mischbar sind. Solche Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel schließen solche ein, welche flüchtig sind und aus der Zusammensetzung vor dem Härteln entweichen. Bevorzugte Lösungsmittel für die Epoxidharze sind Ketone einschließlich Aceton und Methylethylketon. Bevorzugte Lösungsmittel für die Vernetzungsmittel sind schwach polare Lösungsmittel, Amide, beispielsweise Dimethylformamid, Etheralkohole, beispielsweise Methanol, Ethyl-, Propyl- oder Butylether von Ethylenglycol, Ketone von Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-, Dipropylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether, 1-Methoxy-2-propanol, Tuluol, Xylol, Methoxypropylacetat, 2-Ethoxyethylacetat und Mischungen von Lösungsmitteln. Die Katalysatoren und Inhibitoren werden bevorzugt in polaren Lösungsmitteln, in besonderen Alkoholen, bevorzugt niederen Alkanolen und am meisten bevorzugt Methanol aufgelöst. Falls der Inhibitor flüssig ist oder eine hohe Löslichkeit in nicht-polaren Lösungsmitteln hat, können Ketone verwendet werden.

[0091] Bei einer Ausführungsform ist die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Prepregs aus der Harzzusammensetzung und dem Verstärkungsmaterial. Ein solches Verfahren umfasst das Inkontaktbringen des verstärkenden Materials mit einem innig gemischten Bad, das ein Polyepoxid in einem Lösungsmittel, einen Vernetzer für das Polyepoxid in einem Lösungsmittel, einen Inhibitor wie Borsäure in einem polaren Lösungsmittel und eine Verbindung, welche das Härteln des Polyepoxids mit dem Vernetzer katalysiert, in einem polaren Lösungsmittel umfasst. Das Beschichten erfolgt unter solchen Bedingungen, dass das verstärkende Material mit dem Epoxidharz, dem Vernetzer, dem Inhibitor und dem Katalysator beschichtet wird. Danach werden die beschichteten Verstärkungsmaterialien durch eine erhitzte Zone bei einer ausreichenden Temperatur durchgeführt, damit die Lösungsmittel verdampfen, jedoch unterhalb der Temperatur, bei welcher das Polyepoxid signifikantes Aushärten während der Aufenthaltszeit in der erhielten Zone erfährt. Das verstärkende Material hat bevorzugt eine Aufenthaltszeit in dem Bad von 0,1 Minute bis 10 Minuten, mehr bevorzugt von 0,3 Minute bis 8 Minuten und am meisten bevorzugt von 0,5 Minute bis 3 Minuten. Die Temperatur eines solchen Bades beträgt bevorzugt von 0°C bis 100°C, mehr bevorzugt von 10°C bis 40°C und am meisten bevorzugt von 15°C bis 30°C. Die Aufenthaltszeit für das beschichtete verstärkende Material in der Heizzone beträgt von 0,5 Minute bis 15 Minuten, mehr bevorzugt von 1 Minute bis 10 Minuten und am meisten bevorzugt von 1,5 Minuten bis 5 Minuten. Die Temperatur der Heizzone reicht aus, damit irgendwelche zurückgebliebenen Lösungsmittel zur Verflüchtigung gebracht werden, jedoch ist sie nicht so hoch, dass ein vollständiges Aushärten der Komponenten erfolgt. Bevorzugte Temperaturen einer solchen Heizzone sind von 80°C bis 230°C, mehr bevorzugt von 100°C bis 200°C und am meisten bevorzugt von 140°C bis 170°C. Bevorzugt sind einige Einrichtungen in der Heizzone zur Entfernung des flüchtigen Lösungsmittels vorhanden, entweder durch Durchleiten eines Inertgases durch den Ofen oder durch Ziehen eines schwachen Vakuums an dem Ofen. Bei zahlreichen Ausführungsformen werden die beschichteten Materialien Zonen von steigender Temperatur ausgesetzt. Die ersten Zonen sind so ausgelegt, dass das Lösungsmittel zur Verflüchtigung gebracht wird, so dass es entfernt werden kann. Die späteren Zonen sind ausgelegt, um eine partielle Härtung des Polyepoxids zu erreichen, d. h. die sogenannte B-Stufe. Epoxidharzformulierungen von reiner Form oder mit niedrigem Lösungsmittelgehalt zeigen notwendigerweise höhere Viskosität, jedoch können solche Formulierungen von Epoxidharz, Vernetzer, Katalysator und Inhibitor zu Gegenständen durch Stufen, welche Heißschmelzen und Spritzgießen einschließen, umgeformt werden.

[0092] Bei einigen Ausführungsformen kann die Herstellung des beschichteten Gegenstandes in dieser 3-Stufe für eine weitere Verarbeitung unterbrochen werden, oder alternativ kann das Material weiter unmittelbar nach der Lösungsmittelentfernung verarbeitet werden. Bei einer solchen weiteren Verarbeitung, gleichgültig ob sofort oder nach Unterbrechung, werden einige Segmente oder Teile des beschichteten Verstärkungsmaterials in Kontakt miteinander gebracht. Danach werden die in Kontakt gebrachten Teile erhöhten Drücken und Temperaturen ausgesetzt, welche ausreichen, damit das Aushärten des Epoxidharzes bewirkt wird, wobei das Harz auf benachbarten Teilen zur Bildung einer kontinuierlichen Epoxidharzmatrix zwischen den und um die faserartigen Verstärkungsmaterialien reagiert. Bevor sie ausgehärtet werden, können die Teile geschnitten und aufeinander gestapelt oder gefaltet werden oder in ein Teil von gewünschter Gestalt und Dicke gestapelt werden. Die verwendeten Drücke können beliebig von 10 bis 2000 Newton/cm² betragen, wobei von 100 bis 1000 Newton/cm² bevorzugt sind. Die zum Aushärten des Harzes in den Teilen oder Laminaten angewandte Temperatur hängt von der besonderen Aufenthaltszeit, dem angewandten Druck und dem verwendeten Harz ab. Bevorzugte Temperatur, welche angewandt werden kann, beträgt von 100°C bis 240°C, mehr bevorzugt von 120°C bis 200°C und am meisten bevorzugt von 160°C bis 180°C. Die Aufenthaltszeiten können beliebig

von 30 Minuten bis 300 Minuten, mehr bevorzugt von 45 bis 200 Minuten und am meisten bevorzugt von 60 Minuten bis 180 Minuten betragen. Eine Ausführungsform eines solchen Verfahrens ist als kontinuierliches Verfahren bekannt. Bei einem solchen Verfahren wird das verstärkende Material aus dem Ofen aufgenommen und in geeigneter Weise in die gewünschte Gestalt und Dicke gebracht und bei sehr hohen Temperaturen für kurze Zeiten gepreßt, insbesondere sind solche hohen Temperaturen von 180°C bis 250°C, mehr bevorzugt 190°C bis 210°C, bei Zeiten von 1 bis 10 Minuten.

[0093] Bei einigen Ausführungsformen ist es erwünscht, das Laminat oder das fertige Produkt einer Nachaushärtung außerhalb der Presse zu unterziehen. Diese Stufe ist ausgelegt, um die Härtungsreaktion zu vervollständigen. Das Nachhärten wird üblicherweise bei einer Temperatur von 130°C bis 220°C für eine Zeit von 20 Minuten bis 200 Minuten durchgeführt. Diese Nachhärstufe kann in einem Vakuum durchgeführt werden, um irgendwelche Komponenten, welche sich verflüchtigen, zu entfernen.

[0094] Die fertigen beschichteten verstärkten Teile, welche aus der Zusammensetzung dieser Erfindung hergestellt wurden, zeigen, wenn ausgehärtet, oftmals ein höheres T_g , als in dem Fall, bei welchem Zusammensetzungen nicht innerhalb des Umfangs dieser Erfindung verwendet werden. Bei einigen Ausführungsformen ist T_g wenigstens 5°C höher als bei Teilen, welche ähnlich unter Verwendung von konventionellen Harzen hergestellt wurden, die zur Bereitstellung von vergleichbaren Gelierungszeiten formuliert wurden (damit von vergleichbarer Reaktivität). Die unter Verwendung der Zusammensetzung dieser Erfindung hergestellten Lamine zeigen eine höhere Lösungsmittelfestigkeit, beispielsweise zeigen sie eine Aufnahme von weniger als 1,0% N-Methylpyrrolidon bei den Bedingungen der Testmethode.

[0095] Weiterhin zeigen solche Teile eine höhere Hitzebeständigkeit, da nur sehr geringer oder kein Einschluß von Lösungsmittel für das Polyepoxid, den Katalysator, den Vernetzer oder den Inhibitor gegeben ist. Die Formulierungen dieser Erfindung zeigen bevorzugt längere Gelierungszeiten im Vergleich zu Polyepoxidzusammensetzungen des Standes der Technik.

[0096] Dem Fachmann auf dem Gebiet ist es selbstverständlich, dass sich bei der Herstellung der beschriebenen Verbindungen Mischungen von Verbindungen ergeben. Infolgedessen sind die Werte von Variablen von sich wiederholenden Einheiten der beschriebenen Verbindungen wie g, m, m', s, t, m'', k, l, r, u und p Durchschnittswerte.

[0097] Die folgenden Beispiele werden zur Erläuterung der Erfindung gegeben. Falls nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf Gewicht.

Vergleichsbeispiel 1

[0098] Eine Lackzusammensetzung wurde aus den Komponenten entsprechend Tabelle I hergestellt. Das verwendete bromierte Epoxidharz war ein Reaktionsprodukt des Diglycidylethers von Bisphenol-A und Tetra-brombisphenol-A mit einem EEW von 420 bis 450 und einem Bromgehalt von 19 bis 21%. Kommerziell ist ein solches bromiertes Epoxidharz von The Dow Chemical Company als D. E. R.™ 537EK80 erhältlich. Das bromierte Epoxidharz wurde in Lösungsmittel Methylethylketon (MEK) aufgelöst und anschließend mit Dicyandiamid- und 2-Methylimidazollösungen während einer Periode von 30 Minuten bei Umgebungstemperatur gemischt. Zusätzliches MEK wird zugesetzt, so dass der Lack eine Lösungsviskosität von 100 bis 250 mPa·sec besitzt, gemessen mit einem Brookfield-Viskometer.

Tabelle I

Komponente (pbw)	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 3
Harzkomponenten			
bromiertes Epoxidharz (EEW 420–450)	100,00 pbw	40 pbw	
Tetrabrombisphenol-A		5 pbw	17,5 pbw
Diglycidylether von Bisphenol-A			23,5 pbw
Diglycidylether von Tetrabrombisphenol-A (EEW 430 bis 470, Br-Gehalt von 46 bis 52%)		13 pbw	18,0 pbw
Methylethylketon (MEK)	25,00 pbw	14,5 pbw	2,4 pbw
Methoxypropylacetat			7 pbw
Härter			
Styrol-Maleinanhydrid-copolymer Mol. Gew. 3000		32 pbw	41 pbw
MEK		32 pbw	41 pbw
Dicyandiamid (8% in Methylglycollösung)	3,2 pbw		

Tabelle I (Forts.)

Komponente (pbw)	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 3
Katalysator			
2-Methylimidazol (10%ige Lösung in Methanol)	0,08 pbw Imidazol	0,02 pbw Imidazol	-
2-Ethyl-4-methylimidazol (2E4MI)	-	-	0,05 pbw
Borsäure	-	-	0,04 pbw
Triganox-C™	-	0,20 pbw	-
Methanol	-	-	1,0 pbw
Zusätzliche Komponenten zur Bildung des Harzlacks			
Methylethylketon	5 pbw	-	-
ein Vorpolymer von Triallylcyanurat (70% aufgelöst in Methylethylketon)	-	14,3 pbw Lösung	
Methoxypropylacetat	-	-	2 pbw

Vergleichsbeispiel 2

[0099] Es wurde ein Lack gemäß der Zusammensetzung von Tabelle I hergestellt. Zuerst wurde bromiertes Epoxidharz in MEK aufgelöst, gefolgt von dem Diglycidylether von Tetrabrombisphenol-A (mit einem EEW von 430 bis 470 und einem Bromgehalt von 46 bis 52%, erhältlich von The Dow Chemical Company als Quatrex™

6410) und Tetrabrombisphenol-A, durch Rühren der Lösung für 60 Minuten bei 23°C. Als zweites wurde eine Vorlösung des Styrol-Maleinanhydridcopolymeren und des angegebenen MEK zusammen mit Komponenten in Form eines Vorpolymeren von triallylcyanurat (mit einem Zahldurchschnittsmolekulargewicht von 10.000 und Mw von 150.000), erhältlich von Akzo Chemicals B. V., von 2-Methylimidazol und Triganox-CTM gemischt. Danach wurde die Vorlösung zu der Epoxidharzlösung zugesetzt.

[0100] Ein Styrol-Maleinanhydridcopolymer mit einem Molekulargewicht von etwa 10.000 ist von Elf Atochem S. A. als SMA 3000 erhältlich.

[0101] Triganox-C™ ist ein Peroxidkatalysator (t-Butylperoxyperbenzoat), kommerziell erhältlich von Akzo Chemicals B. V.

Beispiel 3

[0102] Eine Lackzusammensetzung wurde entsprechend mit den Komponenten von Tabelle I und wie beim Vergleichsbeispiel 2 hergestellt, es wurde eine Zweikomponentenarbeitsweise angewandt. Zuerst wurde eine Epoxidharzlösung durch Erhitzen des Diglycidylethers von Bisphenol-A, des Diglycidylethers von Tetrabrombisphenol-A und Tetrabrombisphenol-A unter Stickstoffgas auf 130°C für 60 Minuten, bis eine homogene Mischung erhalten worden war, unter Verwendung eines konventionellen Reaktorkessels hergestellt. Das Gemisch wurde dann auf 120°C abgekühlt, gefolgt von der Zugabe von Propylmethoxyacetat, und es wurde weiter auf 85°C für die Zugabe von MEK abgekühlt und anschließend auf 23°C abgekühlt. Als zweites wurde eine Lösung von Styrol-Maleinanhydridcopolymerem durch Erhitzen des angegebenen MEK-Lösungsmittels auf 70°C in einem Reaktorkessel unter Stickstoffatmosphäre und allmähliche Zugabe des Styrol-Maleinanhydridcopolymeren während einer Periode von wenigstens 1 Stunde bis zur vollständigen Auflösung hergestellt. Die zwei getrennten Lösungen wurden dann mit einer Vormischung der Katalysatorkomponenten (Borsäure und 2-Ethyl-4-methylimidazol), die in einem Methanolösungsmittel gehalten waren, zusammengegeben. Die vollständige Lacklösung wurde bei 23°C für 30 Minuten sanft gerührt, bevor sie zur Herstellung von Leiterplattenlaminaten verwendet wurde. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 3
Lackreaktivität bei 170°C, IPC-Testmethode TM-650 Nummer 5.1.410	220 Sekunden	200 Sekunden	165 Sekunden
Verwendung des Harzlacks zur Imprägnierung von Glasfaserbahnen, bestehend aus E-Glas in einem gewebten Material vom Stil 7628, erhältlich von Porocher S. A., 69008 Lyon, Frankreich.			
Ofentemperatur	175°C	165°C	165°C
Minuten im Ofen	2,73/2,4/2,15	4,29/3,75/3,33	2,73/2,5/2,31
Eigenschaften von imprägnierten Glasfasern			
Aussehen	glatt, glänzend	grob	glatt, glänzend
Harzgehalt	42,5 + 0,5%	42,5 + 0,5%	42,5 + 0,5%
Harz-Gelierungszeit – Sekunden bei 170°C	60/90/120	5/30/60	11/27/45
FLIESSEN, IPC-Methode TM-650, Nummer 2.3.17	12/18/22	0/17/24	13/16/21
Laminatbildung von 8 Schichten des mit Lack imprägnierten Glasgewebes (Prepregs)			
Laminierdruck 13,8 bar (200 psi) konstant, Temperaturzyklus	90 Minuten bei 175°C	90 Minuten bei 175°C	90 Minuten bei 175°C
D _k	4,7	4,30	4,25
D _f	0,025	0,011	0,009
Kupferhaftung	20 N/cm	13 N/cm	13 N/cm
T _{dA} °C	319	355	360
NMP-Adsorption	0,45	0,09	0,09
	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 3
T _g (°C)	130	157	175
Weitere Nach-Laminierung unter Druckerhitzung			
Angelegter konstanter Druck von 13,8 bar	-	120 Minuten bei 200°C	120 Minuten bei 200°C
T _g (°C)	-	175	184

T Beginn der thermischen Zersetzung in Luft.

D_k Dielektrizitätskonstante, gemessen bei 1 MHz und 23°C.

D_f Verlustfaktor, gemessen bei 1 MHz und 23°C.

Kupferhaftung – Leiterfolien, NTTWS, 35 u, mittels IPC-Methode TM-650, Nummer 2.4.8C.

D_k & D_f gemessen mittels IPC-Methode TM-650, Nummer 2.5.5.1B.

NMP-Adsorption – Adsorption von N-Methylpyrrolidonlösungsmittel, gemessen mittels IPC-Methode TM-650, Nummer 2.3.4.2

IPC = The Institute for Interconnection and Packaging Electronic Circuits, 3451 Church Street, Evanston, Illinois 60203, UNITED STATES.

Beispiele 4 und 5

[0103] Epoxidharz, Härter und Katalysator wurden in der Art und Weise von Beispiel 3 gemäß der Zusammensetzung und den Anteilen von Tabelle III zusammengegeben.

Tabelle III

Komponente – Gewichtsteile	Beispiel 4	Beispiel 5
Epoxidharzkomponente		
Diglycidylether von Bisphenol-A	20,6	-
Diglycidylether von Bisphenol-F	-	20,6
Diglycidylether von Tetrabrombisphenol-A	20,6	20,6
Härterkomponente		
Tetrabrombisphenol-A	14,7	14,7
Methoxypropylacetat	6,6	6,6
Methylethylketon	3,3	3,3
Styrol-Maleinanhydridcopolymer, Mol.Gew. = 10.000	44	44
Methoxypropylacetat	22	22
Methylethylketon	22	22
Katalysatorkomponenten		
Borsäure	0,04	0,04
2-Ethyl-4-methylimidazol (2E4MI)	0,05	0,05
Methanol	1	1
Beobachtete Eigenschaften		
Einfrierbereich (T_g) Nach Härtungszyklus: 90 min bei 175°C	177°C	173°C
T_g – Härtungszyklus: 90 min bei 200°C	186°C	179°C
D_f bei 1 MHz, 23°C	0,010	0,010
Cu-Folienhaftung, Leiterfolie NTTW bei 23°C (N/cm)	11,3	12,7
Cu-Folienhaftung, Leiterfolie NTTWS bei 23°C (N/cm)	13,9	13,7
IPC-Blasenbildungstest (IPC TM650, 2.6.16)	3 h, erfüllt	3 h, erfüllt
Entflammbarkeitseinstufung (UL-94-Test)	V-0	V-0

Beispiele 6 bis 17

[0104] Epoxidharz, Harter und Katalysator wurden in der Weise von Beispiel 3 entsprechend der folgenden Zusammensetzung und den folgenden Anteilen zusammengegeben:

Harzkomponenten:

Diglycidylether von Bisphenol-F, EEW 165 bis 175 – 20,6 Gew.-Teile (pbw);
 Diglycidylether von Tetrabrombisphenol-A mit einem EEW von 430 bis 470 und einem Bromgehalt von 46 bis 52% – 20,6 pbw;
 Tetrabrombisphenol-A – 14,7 pbw;
 Methoxypropylacetat – 6,6 pbw; und
 Methylethylketon – 3,3 pbw.

Härterkomponenten:

Styrol-Maleinanhydridcopolymer, Mol. Gew. 10.000 – 44 pbw;

Methylethylketon – 22 pbw; und
Methoxypropylacetat – 22 pbw.

[0105] Katalysator- und Inhibitorkomponenten wie angegeben:

Tabelle IV

Bsp. Nr.	Katalysator Typ/Anteil (pbw Feststoffe)	Inhibitor Typ/Anteil (pbw Feststoffe)	Gelierungszeit bei 170°C, sec	T _g , °C, nach Aus-härtten: 10 min bei 150°C und 90 min bei 175°C
6*	2E4MI/0,05	-/-	158	170
7	2E4MI/0,05	Oxalsäure/0,04	182	178
8	2E4MI/0,05	Maleinsäure/0,04	169	165
9	2E4MI/0,05	HBF4/0,02 Bor-säure/0,02	224	166
10	2E4MI/0,08	HBE4/0,04	200	170
11	2E4MI/0,10	Perchlorsäure/0,04	171	162
12*	Morpholin/1,2	-/-	202	150
13	Morpholin/1,2	Borsäure 0,04	213	148
14*	DMP-30/0,08	-/-	219	111
15	DMP-30/0,08	Borsäure/0,04	249	116
16*	BDMA/0,1	-/-	213	112
17	BDMA 0,1	Borsäure/0,04	267	116

* keine Beispiele der beanspruchten Erfindung.

2E4MI = 2-Ethyl-4-methylimidazol.

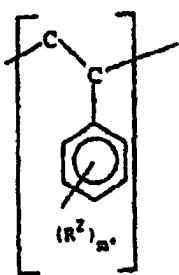
BDMA = Benzyldimethylamin.

DMP-30 = Tris(dimethylaminomethyl)phenol.

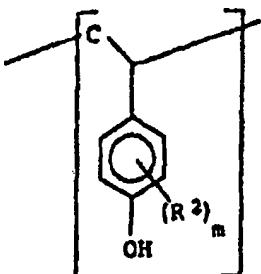
[0106] Der Einfluß von Katalysator und Inhibitor auf T_g und Gelierungszeit ist offensichtlich.

Patentansprüche

1. Epoxidharzzusammensetzung, die Folgendes umfasst:
 - a) ein Polyepoxid,
 - b) einen Härtungsinhibitor, der Borsäure, ein Lewissäurederivat von Bor, ein Alkylboran, eine Mineralsäure mit einem Nucleophilizitätswert "n" von größer als null und kleiner als 2,5 oder eine organische Säure mit einem pka-Wert von 1 oder mehr, aber nicht mehr als 3 oder eine Mischung von zwei oder mehr hiervon ist, und
 - c) mehr als 30 Teile pro 100 Teile Polyepoxid von wenigstens einem Vernetzungsmittel, das ein Copolymer von einem ethylenisch ungesättigten Anhydrid und einer Vinylverbindung ist.
2. Epoxidharz nach Anspruch 1, das d) ein Lösungsmittel einschließt.
3. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Vernetzungsmittel ein Copolymer ist, das optional substituierte Styroleinheiten der Formel

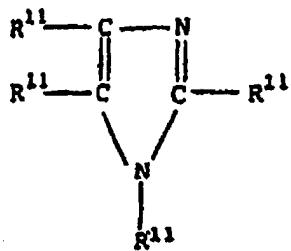


und optional substituierte Hydroxystyroleinheiten der Formel

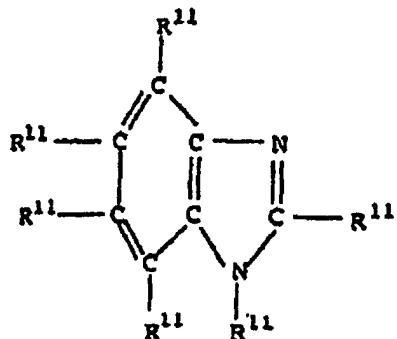


in einem Verhältnis von 1:1 bis 50:1 enthält, und wobei die Gesamtzahl dieser Monomereinheiten von 3 bis 10.000 ist, m" von 0 bis 5 ist, jedes R² unabhängig ein C₁₋₃-Alkyl oder ein Halogen ist, und jedes m unabhängig von 0 bis 4 ist, oder wobei das Vernetzungsmittel ein Copolymer von Styrol und Maleinsäureanhydrid ist.

4. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 1, die außerdem eine bifunktionelle Kettenverlängerungsverbindung umfasst.
5. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die bifunktionelle Kettenverlängerungsverbindung Bisphenol A oder Tetrabrombisphenol A ist.
6. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die außerdem eine katalytische Menge eines Katalysators zur Beschleunigung der Reaktion des Polyepoxids mit dem Vernetzungsmittel umfasst.
7. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei der Katalysator eine heterocyclische Stickstoffverbindung, ein Amin, ein Phosphin, eine Ammoniumverbindung, eine Phosphoniumverbindung, eine Arsoniumverbindung oder eine Sulfoniumverbindung ist.
8. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei der Katalysator ein Imidazol der Formel 19 oder ein Benzimidazol der Formel 20 ist



Formel 19



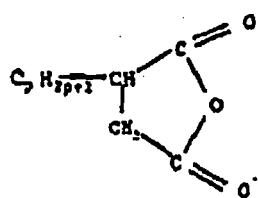
Formel 20

worin jedes R¹¹ unabhängig Wasserstoff, Halogen oder ein organischer Rest ist.

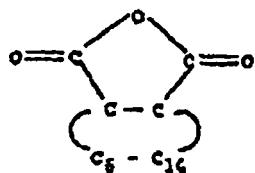
9. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei jedes R¹¹ unabhängig ein Hydrocarbylrest oder ein substituierter Hydrocarbylrest ist.

10. Epoxidharzzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei jedes R¹¹ unabhängig ein C₁-C₅-Hydrocarbylrest ist, der mit einer Ester-, Etter-, Amid-, Imid-, Amino-, Halogen- oder Mercaptogruppe substituiert ist.

11. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Vernetzungsmittel ein Carbonsäureanhydrid gemäß Formel 12 oder Formel 13 umfasst:



Formel 12

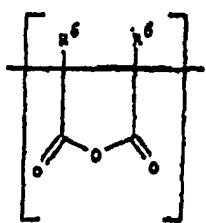


Formel 13

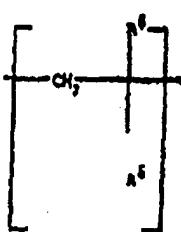
worin p von 1 bis 100 ist.

12. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Vernetzungsmittel Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, ein alkylsubstituiertes Anhydrid, ein alkenylsubstituiertes Anhydrid, Weinsäureanhydrid oder ein (co)polymeres Anhydrid einschließt, das Einheiten der Formel

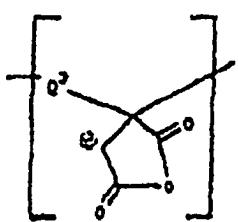
k



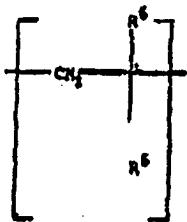
1

und
oder Einheiten der Formel

k

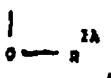


1

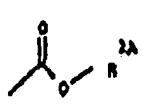


und

enthält, worin das Verhältnis von Einheiten k zu 1 von 1:1 bis 50:1 beträgt, die Gesamtzahl von Monomereinheiten k und 1 von 3 bis 10.000 ist, R^6 Wasserstoff, C_{1-3} -Allyl oder R^{6A} ist;

 R^{6A} 

oder



ist;

$Q^3 C_{1-30}$ -Carbonyl oder Methylen ist, optional substituiert mit einem oder zwei Substituenten der Formel R^{6A} ; W -OH oder -COOH ist;

m^3 von 0 bis 5 ist; und

R^{24} von C_{1-30} -Alkyl, Halogen oder Wasserstoff ist.

13. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Dielektrizitätskonstante von 4,30 oder weniger.

14. Epoxidharzzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem dielektrischen Verlustfaktor kleiner als 0,010.

15. Faserverstärkter Verbundgegenstand mit einer Matrix, die ein Epoxidharz nach einem der vorhergehenden Ansprüche einschließt.

16. Faserverstärkter Verbundgegenstand nach Anspruch 15, der ein Laminat oder ein Prepreg für eine elektrische Schaltung ist.

17. Komponente für eine elektrische Schaltung mit einer Isolierbeschichtung aus dem Epoxidharz nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

18. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Gegenstands, bei dem der Gegenstand mit einem Ep-

oxidharz nach einem der Ansprüche 1 bis 12 beschichtet wird und der beschichtete Gegenstand erhitzt wird, um das Epoxidharz zu härten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen