



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 36 543 T2** 2008.06.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 171 475 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 36 543.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR00/00741**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 914 247.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/059953**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/06** (2006.01)
C08F 2/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9904041 **31.03.1999** **FR**

9904042 **31.03.1999** **FR**

(73) Patentinhaber:

Cray Valley S.A., Courbevoie, FR

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

PASCAULT, Jean-Pierre, F-69900 Villeurbanne,
FR; VALETTE, Ludovic, F-67500 Haguenau, FR;
BARBEAU, Philippe, F-60100 Creil, FR; MAGNY,
Benoit, F-60550 Verneuil en Halatte, FR

(54) Bezeichnung: **THERMOHÄRTBARE HARZZUSAMMENSETZUNGEN DIE VERNETZTE REAKTIVE MIKROPARTIKEL MIT VERBESSERTER FESTIGKEIT ENTHALTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft reaktive vernetzte Polymere (VPM) enthaltende hitzehärtbare Zusammensetzungen mit einer zum Erhalt von verbesserter Leistungsfähigkeit der letztendlich erhaltenen duroplastischen Matrix hinsichtlich mechanischer Festigkeit, thermischer Beständigkeit und chemischer Beständigkeit geeigneten Zusammensetzung und Funktionalität. Insbesondere im Fall von brüchigen duroplastischen Matrices zum Abformen kann die hohe mechanische Festigkeit sich in einer Zähigkeit äußern, die durch eine deutlich verbesserte Reißbeständigkeit oder Schlagzähigkeit, wobei die Reißbeständigkeit je nach Beschaffenheit und Gehalt dieser Mikroteilchen in diesen Zusammensetzungen verdreifacht werden kann, unter Beibehaltung eines hohen mechanischen Moduls und einer hohen Glasübergangstemperatur T_g repräsentiert wird.

[0002] Im Fall von duroplastischen Beschichtungen entspricht die hohe mechanische Festigkeit einem guten Kompromiß von Härte und Flexibilität, wobei die Härte durch die Penetrationsfestigkeit der Beschichtung, insbesondere gemäß der Eindruckmethode, und die Flexibilität durch die Verformbarkeit der Beschichtung auf dem Substrat ohne Reißbildung oder Ablösung gekennzeichnet werden kann.

[0003] Diese hitzehärtbaren Zusammensetzungen, die beispielsweise auf Harzen vom Epoxid/Amin-Typ, ungesättigten Polyestern, Vinylestern oder Mischungen von ungesättigten Polyestern und Vinylestern oder ungesättigten Polyester-Polyurethan-Hybridharzen basieren, haben verschiedene Anwendungen auf den Gebieten Schutzbeschichtungen, Verbundwerkstoffe und Formteile mit hoher thermischer Beständigkeit, mechanischer Festigkeit und chemischer Beständigkeit.

[0004] Die Verbesserung der mechanischen Festigkeit und insbesondere der Zähigkeit (Reißbeständigkeit oder Schlagzähigkeit) von brüchigen Materialien ist nach wie vor ein noch zu lösendes Problem, insbesondere im Fall von duroplastischen Materialien, wobei neben anderen Zwängen weder ihre Verarbeitung noch ihre anwendungstechnischen Eigenschaften wie Härte oder Modul und thermische oder chemische Beständigkeit, insbesondere gegenüber Lösungsmitteln, beeinträchtigt werden darf.

[0005] Gemäß Polymer, 40, 1677-87, 1999, wo die Verwendung von amorphen Thermoplasten beschrieben wird, und Polymer Int., 30, 11-16, 1993, können flüssige Elastomere in der duroplastischen Matrix in Konzentrationen verwendet werden, die gemäß „Toughened Plastics I“, ACS – Advances in Chemistry Series, Washington, 233, 1993, und „Rubber Toughened Plastics“, ACS – Advances in Chemistry Series, Washington, 222, 1989, oder „Rubber modified thermoset resins“, ACS – Adv. In Chemistry Series, Washington, 208, 1984, von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die reaktiven Komponenten, variieren können. Gemäß Olabisi et al. in „Polymer-Polymer Miscibility“, Academic Press, NY, 1979, nehmen die Härte und die thermische Leistungsfähigkeit ab, wenn das Mittel zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit in der duroplastischen Matrix löslich ist.

[0006] Bei einigen der bekannten Methoden werden in den als Ausgangsstoffe verwendeten hitzehärtbaren Vorläuferkomponenten Mittel verwendet, die bei der Polymerisation eine Phasentrennung induzieren, wie in Adv. Polymer Sci., 128, 95-156, 1997, oder Wiley Polymer Networks Group Review Series, 1 (16), 209-217, 1998, oder Polymer, 39 (11), 2269-2280, 1998, oder Polymer Engin. Sci., 26 (1), 54-62, 1986, beschrieben. Bei der Morphologie kann es sich je nach dem Gehalt an Zähigkeitsverbesserungsmittel um thermoplastische oder elastomere Domänen vom CTBN-Typ (CTBN = Carboxy-Terminated Butadiene Nitrile Rubber), die in der duroplastischen Matrix dispergiert sind oder umgekehrt, d. h. in der thermoplastischen oder elastomeren Phase dispergierte duroplastische Domänen, oder eine bikontinuierliche Morphologie handeln. Im allgemeinen ergibt sich eine Verbesserung der Zähigkeit oder Flexibilität nur zu Lasten anderer wesentlicher Leistungsfähigkeitsaspekte wie chemische Beständigkeit, thermische Beständigkeit und mechanischer Modul oder Härte, je nachdem, ob es sich um ein Formteil oder eine Beschichtung handelt. Eine andere Technik zur Verbesserung der Zähigkeit besteht aus der Einarbeitung von vorgeformten thermoplastischen Teilchen, im allgemeinen in der Größenordnung von einem Mikron (gemäß Chimia, 44, 43-52, 1990), aber hier besteht weiterhin das gleiche Problem.

[0007] Gemäß J. Applied Polymer Sci., 70, 2313-2322, 1998, oder Polym. Bull., 33, 67-74, 1994, können auch Kern/Schale-Elastomerteilchen verwendet werden. Diese sind im allgemeinen gegenüber der Matrix vom Epoxid/Amin-Typ unreaktiv, aber gemäß J. Appl. Polym. Sci., 69, 2069-78, 1998, oder J. Appl. Polym. Sci., 72, 849-858, 1999, können funktionalisierte Kern/Schale-Teilchen verwendet werden.

[0008] Das bei Kern/Schale-Teilchen zu lösende wesentliche Problem besteht im Erhalt einer homogenen Mischung mit der hitzehärtbaren Wirtszusammensetzung vom Typ Epoxid/Amin (oder ungesättigter Polyester).

Im allgemeinen sind sehr hochscherende Mischer mit einer komplizierten Mischprozedur notwendig.

[0009] Ein zweites Problem bei Kern/Schale-Teilchen besteht in der hohen Viskosität der Mischung, die ihre Verarbeitungsfähigkeit einschränkt und insbesondere die Benetzung der Füll- und Verstärkungsstoffe oder die korrekte Befüllung einer Form für Anwendungen vom Verbundtyp einschränkt oder ihre Verwendung zur Applikation in Form dünner Schutzbeschichtungen einschränkt.

[0010] Diese Probleme werden erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von reaktiven vernetzten Polymerelementen mit einer für das Wirtsmedium geeigneten Struktur und Funktionalität zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit unter Beibehaltung hoher thermischer und chemischer Beständigkeit. Diese Mikroteilchen, die im wesentlichen auf Acrylmonomeren, gegebenenfalls in Gegenwart anderer Vinylmonomere wie Vinylaromaten, basieren, sind im allgemeinen in der hitzehärtbaren Wirtszusammensetzung zumindest leicht dispergierbar und/oder zumindest teilweise löslich oder mischbar, wobei sich eine geringe Viskosität ergibt.

[0011] Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft eine hitzehärtbare Zusammensetzung, enthaltend vernetzte Mikroteilchen mit einer Größe von 10 bis 200 nm, wobei die Mikroteilchen zumindest teilweise in der hitzehärtbaren Ausgangszusammensetzung löslich, mischbar und/oder dispergierbar sind und mindestens eine reaktive Funktion, die mit mindestens einer reaktiven Funktion mindestens einer der reaktiven Komponenten der hitzehärtbaren Zusammensetzung reagieren kann, tragen und die hitzehärtbare Zusammensetzung unter Zusammensetzungen vom Typ Epoxid/Amin, Epoxid/Anhydrid, Isocyanat/Amin, Isocyanat/Alkohol, ungesättigten Polyestern, Vinylestern, Mischungen von ungesättigten Polyestern und Vinylestern, ungesättigten Polyester/Urethan-Hybridharzen, Polyurethanharzstoffen, reaktiven Dicyclopentadienharzen und reaktiven Polyamiden ausgewählt ist.

[0012] Insbesondere betrifft die Erfindung hitzehärtbare Zusammensetzungen mit Mikroteilchen, die mindestens eine zweite reaktive Funktion, die von der ersten verschieden ist und mit mindestens einer anderen gleichartigen Funktion eines anderen Mikroteilchens und/oder mindestens einer reaktiven Komponente der hitzehärtbaren Zusammensetzung reagieren kann, tragen.

[0013] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Beschichtungen und insbesondere in Schutzbeschichtungen und speziell in Schutzbeschichtungen für elektrische oder elektronische Bauteile, Teile oder Vorrichtungen oder zur Herstellung von Formteilen und Verbundwerkstoffteilen.

[0014] Ein anderer Gegenstand der Erfindung betrifft duroplastische Matrices, erhalten aus den erfindungsgemäßen hitzehärtbaren Zusammensetzungen.

[0015] Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft Schutzbeschichtungen oder Formteile oder Verbundwerkstoffteile, erhalten aus den erfindungsgemäßen hitzehärtbaren Zusammensetzungen.

[0016] Die hitzehärtbaren Zusammensetzungen mit den reaktiven vernetzten Polymerelementen, wie sie in der vorliegenden Erfindung definiert sind, können auf einer beliebigen hitzehärtbaren Zusammensetzung basieren. Die Definition von hitzehärtend umfaßt jedes ein- oder zweikomponentige reaktive System, das durch Polykondensation und/oder radikalische Polymerisation und/oder eine speziellere Polymerisation unter Übergang von einem flüssigen, pastösen oder festen pulverförmigen Zustand mit löslicher und/oder schmelzbarer Struktur in einen festen Zustand mit unschmelzbarer und unlöslicher Struktur vernetzen kann. Diese Definition umfaßt u. a. jede Zusammensetzung, die durch mindestens eine Polykondensationsreaktion oder mindestens eine Radikalpolymerisationsreaktion, die vorzugsweise durch einen thermischen Effekt beschleunigt wird, vernetzt werden kann. Der Begriff „duroplastische Matrix oder Beschichtung“ entspricht dem aus der Vernetzung mindestens einer hitzehärtbaren Zusammensetzung gemäß obiger Definition erhaltenen Produkt.

[0017] Die erfindungsgemäßen hitzehärtbaren Zusammensetzungen sind unter den folgenden reaktiven Systemen ausgewählt: Epoxid/Amin, Epoxid/Anhydrid, Isocyanat/Amin, Isocyanat/Alkohol, ungesättigten Polyestern, Vinylestern, Mischungen von ungesättigten Polyestern und Vinylestern, ungesättigten Polyester/Urethan-Hybridharzen, Polyurethanharzstoffen, reaktiven Dicyclopentadienharzen (DCPD-Harzen) und reaktiven Polyamiden. Jeder Systemtyp kann eine Katalyse oder ein spezielles Polymerisationsinitiatorsystem, das dem Fachmann gut bekannt ist, benötigen. Diese hitzehärtbaren reaktiven Systeme können mehrere Typen von reaktiven Komponenten enthalten, die entweder direkt durch Kondensationsreaktion nach dem Mischen der Komponenten oder nach Mischen und Entlocken einer blockierten reaktiven Funktion einer der Komponenten durch Erhitzen (beispielsweise durch Phenol blockiertes Isocyanat, das durch Erhitzen auf über 100°C reakti-

onsfähig wird) oder durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Funktionen durch einfache thermische Initiierung oder in Gegenwart eines Radikalinitiatorsystems, das thermisch oder unter Strahlungseinwirkung oder durch speziellere Reaktion und/oder Katalyse zersetzbare Initiatoren enthalten kann, miteinander reagieren können. Als Beispiel für eine speziellere Reaktion einer ethylenischen Ungesättigkeit sei die Michael-Addition mit einem Amin oder einer Säure oder einem Thiol angeführt. Die Herstellung dieser reaktiven Systeme als ein- oder zweikomponentige reaktive Systeme sowie ihre Verwendung als hitzehärtbare Zusammensetzungen sind dem Fachmann gut bekannt, wie in „Introduction aux matériaux composites“ Edition CNRS, 1983, Tome I, beschrieben. Aus Gründen der Verarbeitung und/oder Reaktivität und/oder Verträglichkeit kann die Gegenwart eines niedermolekularen reaktiven Verdünnungsmittels in diesen Systemen erforderlich sein.

[0018] Die in den erfindungsgemäßen hitzehärtbaren Zusammensetzungen vorliegenden reaktiven vernetzten Mikroteilchen haben eine Größe von 10 bis 200 nm und tragen mindestens eine reaktive Funktion, die mit mindestens einer reaktiven Komponente der hitzehärtbaren Zusammensetzung unter Ausbildung mindestens einer Art von chemischer Bindung zwischen einem Mikroteilchen und dem hitzehärtbaren Harz reagieren kann. Weiter bevorzugt tragen diese Mikroteilchen mindestens eine zweite reaktive Funktion, die von der ersten verschieden ist und mit mindestens einer anderen gleichartigen Funktion eines anderen Mikroteilchens und/oder mindestens einer reaktiven Komponente der hitzehärtbaren Zusammensetzung reagieren kann. Somit können in den hitzehärtbaren Wirtszusammensetzungen zwei Arten von verschiedenen und überlagerten Vernetzungsreaktionen vorliegen, wobei sich gleichzeitig oder in zwei separaten Schritten zwei überlagerte Netzwerke bilden können. Gemäß einem speziellen Fall der vorliegenden Erfindung können die Mikroteilchen mindestens eine reaktive Funktion, die eine Polykondensationsreaktion eingehen kann, und mindestens eine zweite Funktion, bei der es sich um eine radikalisch oder durch eine spezifischere Reaktion gemäß obigen Ausführungen polymerisierbare ethylenische α,β -Ungesättigkeit handelt, tragen. Es sei auch klargestellt, daß die Mikroteilchen gemäß obiger Definition in Form einer Mischung von Mikroteilchen mit den oben definierten Eigenschaften, die miteinander und mit den reaktiven Komponenten der Wirtszusammensetzung reagieren können, vorliegen können, wobei die gemischten Mikroteilchen eine verschiedene Zusammensetzung und/oder verschiedene reaktive Funktionen aufweisen können.

[0019] Die für die Erfindung verwendeten Mikroteilchen sind zumindest teilweise in der hitzehärtbaren Ausgangsharzzusammensetzung löslich, mischbar und/oder dispergierbar. Der Begriff „löslich“ bezeichnet hier eine makroskopisch homogene und transparente kolloidale Lösung.

[0020] Die gängigsten Methoden zur Herstellung von vernetzten Mikroteilchen sind zum einen die Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium und zum anderen die Dispersionspolymerisation in nichtwäßrigem Medium von Zusammensetzungen von polymerisierbaren Verbindungen, die u. a. eine polymerisierbare Verbindung als Vernetzer enthalten. In beiden Fällen handelt es sich bei dem Polymerisationsmedium um ein Nichtlösungsmittel für das gebildete Polymer, das in Form von Polymerteilchen ausfällt. Diese zweite Methode ist die bevorzugte Methode zur Herstellung der erfindungsgemäßen funktionalisierten vernetzten Mikroteilchen.

[0021] Vorzugsweise werden diese Mikroteilchen durch Dispersionspolymerisation in nichtwäßrigem Medium, bei dem es sich um ein Nichtlösungsmittel für das gebildete Polymer handelt, aus einer Zusammensetzung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen, enthaltend:

- mindestens ein Monomer A mit einer einzigen radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit, das die in dem nichtwäßrigen Medium gebildeten Mikroteilchen während und nach der Polymerisation selbststabilisierend macht, und zwar ohne Zugabe von Polymer mit Stabilisierungsmittelfunktion vor, während oder nach der Polymerisation,
- mindestens eine Verbindung B mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeiten,
- mindestens eine von A oder B verschiedene Verbindung C mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit und mindestens einer zweiten reaktiven Funktion f1, bei der es sich nicht um eine ethylenische Ungesättigkeit handelt,
- und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung D mit einer einzigen radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit, die von A verschieden ist, hergestellt.

[0022] Die Monomere A, die die gebildeten Mikroteilchen gemäß obiger Definition selbststabilisierend machen, können unter Monomeren mit nur einer einzigen radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit und einer Molmasse Mn von weniger als 600 und vorzugsweise weniger als 400, mit einer einzigen, unter (Meth)acrylaten, Maleaten und Vinylen ausgewählten polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit an einer linearen oder verzweigten aliphatischen Gruppe oder einer alicyclischen, mono- oder polycyclischen

Gruppe, die gegebenenfalls substituiert ist und gegebenenfalls mindestens eine von der polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit verschiedene reaktive Funktion f2 enthalten kann, ausgewählt sein. Im allgemeinen steht die Stabilisierungsfunktion des Monomers A mit einer Eignung des Löslichkeitsparameters dieses Monomers hinsichtlich desjenigen des Polymerisationsmediums und desjenigen des gebildeten Polymers in Zusammenhang. Der Begriff „(Meth)acrylat“ ist durchweg als „Acrylat und/oder Methacrylat“ zu verstehen.

[0023] Vorzugsweise haben die Monomere A eine chemische Struktur, die der folgenden allgemeinen Formel (I) entspricht:



mit $\text{R}_1 = \text{H, CH}_3$,

X = Ester $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$, Amid $-(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{R}_3)-$,

Y = Ester $-\text{O}(\text{O}=\text{C})-$, Amid $-(\text{R}_3)\text{N}(\text{C}=\text{O})-$, Urethan $-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{NH}-$,

$\text{R}_2 = \text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkylrest}$, der durch funktionelle Gruppen wie OH substituiert sein kann, wie beispielsweise ein aus der Öffnung des Epoxidrings eines Glycidylethers resultierender Rest

$\text{R}_3 = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl, H,}$

k = 0 oder 1,

R = linearer oder verzweigter $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Alkyl-}$ oder Alkenylrest oder gegebenenfalls am aromatischen Ring substituierter $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Aralkylrest}$ oder gegebenenfalls substituierter mono- oder polycyclischer $\text{C}_6\text{-C}_{22}\text{-Rest}$, der eine unter Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid, Hydroxy, Epoxy, gegebenenfalls blockierten Isocyanat und Silan ausgewählte reaktive Funktion f2 enthalten kann.

[0024] Die bevorzugten Monomere A der Formel (I) entsprechen R ausgewählt unter Isobornyl, Lauryl, Octadecyl, Isodecyl, Tridecyl, Docosanyl, Dicyclopentadienyl, Cyclohexyl oder einer $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Alkylgruppe}$ oder cycloaliphatischen $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Gruppe}$ mit einer Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppe, Hydroxy- oder Epoxidgruppe, gegebenenfalls blockierten Isocyanatgruppe oder Silangruppe als reaktiver Funktion f2. Als Beispiel für Monomere A mit einer Carbonsäuregruppe als Funktion f2 seien Mono(meth)acrylderivate von Bernsteinsäureanhydrid, das durch lineares oder verzweigtes $\text{C}_6\text{-C}_{22}\text{-}$ und vorzugsweise $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ oder -Alkenyl substituiert ist, die durch Reaktion des alkyl- oder alkenylsubstituierten Anhydrids mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit einer $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-}$ und vorzugsweise $\text{C}_2\text{-}$ oder $\text{C}_3\text{-Hydroxyalkylgruppe}$ erhalten werden, angeführt. Als Beispiel für Monomere A mit einer Hydroxygruppe als Funktion f2 seien Mono(meth)acrylderivate von Hydroxystearinsäure, die durch Reaktion von Hydroxystearinsäure mit Glycidylmethacrylat oder Cardura-E10-(meth)acrylat erhalten werden, genannt. Eine Epoxidgruppe als Funktion f2 kann beispielsweise mit epoxidiertem Dicyclopentadien(meth)acrylat, epoxidiertem Vinylbornen(meth)acrylat oder (Meth)acrylaten mit cycloaliphatischem Epoxid, wie sie in der WO 98/28286 beschrieben werden, oder ein epoxidiertes ungesättigtes Fettsäure(meth)acrylat eingeführt werden. Eine Funktion f2 kann mit einem Mono(meth)acrylat aus der Reaktion zwischen einem cycloaliphatischen oder aliphatischen $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{-Diisocyanat}$ mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit einer $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkylgruppe}$ eingeführt werden.

[0025] Der Gehalt der Monomere A in den letztendlich erhaltenen Mikroteilchen kann zum einen je nach der Beschaffenheit des Monomers A und zum anderen je nach der erfüllten Rolle, entweder als einfaches Stabilisierungsmonomer für eine variable Zusammensetzung auf Basis der Verbindungen A, B, C und gegebenenfalls D oder sowohl als Stabilisierungsmonomer als auch als überwiegende Grundkomponente der gewünschten Mikroteilchen von 5 bis 99 Mol-% variieren. Demzufolge wird der Molprozentanteil nur durch die gewünschte Leistungsfähigkeit der zu erhaltenden Mikroteilchen beschränkt. Im allgemeinen ist der Selbststabilisierungseffekt in einem Bereich von 5 bis 80 Mol-% und in Abhängigkeit von dem gewählten Monomer A ausreichend. Durch die Definition ihrer technischen Funktion haben die Monomere A die Eigentümlichkeit, daß sie sich vorzugsweise an der Außenschicht der Mikroteilchen und spezieller an deren Oberfläche fixieren. Dieser Punkt ist insbesondere in dem Fall von Bedeutung, in dem das Monomer A eine reaktive Funktion f2 gemäß obiger Definition trägt. In diesem Fall kann das Monomer A nämlich aufgrund seiner Eigentümlichkeit die reaktive Funktion f2 spezifisch an der Oberfläche des Mikroteilchens fixieren, was zu einer weiteren wesentlichen Verbesserung seiner Zugänglichkeit und Gesamtreaktivität gegenüber den gleichen Funktionen, die von den Verbindungen C mit Funktionen f1 beigebracht werden, führt, wobei jene Funktionen f1 im gesamten Volumen des Mikroteilchens statistisch verteilt sind, wobei die Funktionen im Kern des Mikroteilchens verhältnismäßig schlechter zugänglich sind als an der Oberfläche. Bei Verwendung mehr als eines Monomers A mit Funktionen f2 dürfen die verschiedenen Funktionen f2 im Lauf der Polymerisation weder miteinander noch mit den Funktionen f1 der Verbindungen C reagieren.

[0026] Die Verbindungen B enthalten mindestens zwei ethylenische Ungesättigkeiten und dienen als Vernet-

zer für die gebildeten Mikroteilchen. B ist eine wesentliche Komponente der Zusammensetzung von polymerisierbaren Verbindungen. Es handelt sich dabei im wesentlichen um ethylenisch multifunktionelle Monomere und/oder Oligomere mit einer Funktionalität bezüglich radikalisch polymerisierbaren Ungesättigtheiten von mindestens 2. Im Fall von Monomeren kann die Funktionalität gemäß obiger Definition vorzugsweise von 2 bis 6 variieren. Als Beispiele für derartige Monomere seien angeführt: Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Butandiol-, 2-Methylpropanediol-, Neopentylglykol-, Hexandiol-, Zink- und/oder Calciumdi(meth)acrylat oder gegebenenfalls substituierte Divinylbenzole, die Glycerin- und Trimethylolpropantri(meth)acrylat und/oder alkoxylierte Derivate, Pentaerythrittri(meth)acrylat und -tetra(meth)acrylat und Dipentaerythritpenta(meth)acrylat und -hexa(meth)acrylat. Die multifunktionellen Oligomere haben eine Funktionalität von 2 bis 50 und vorzugsweise 2 bis 20 und eine Molmasse M_n von weniger als 2500 und vorzugsweise weniger als 1500. Die Funktionalität und M_n sind je nach der gewünschten Vernetzungsdichte festgelegt. Je kleiner M_n und je höher die Funktionalität, desto höher die Vernetzungsdichte der Mikroteilchen. Als Beispiele für derartige Oligomere seien (Meth)acrylsäureester von Polyololigomeren auf Basis von Polyethern mit unter Oxyethylen und/oder Oxypropylen und/oder Oxytetramethylen ausgewählten Ethereinheiten oder auf Basis von gesättigten Polyestern oder auf Basis von Polyurethanen oder ungesättigten Polyestern oder (meth)acrylierte Acryloligomere, die beispielsweise entweder durch (Meth)acrylierung von (Meth)acrylcopolymeren auf Basis von Glycidylmethacrylat mit (Meth)acrylsäure oder durch (Meth)acrylierung von (Meth)acrylcopolymeren auf Basis von (Meth)acrylsäure mit Glycidylmethacrylat erhalten werden, angeführt.

[0027] Der Gehalt der Verbindung B kann von 0,02 bis 30 Mol-% und vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Mol-% variieren. Die Begrenzung dieses Gehalts ist wichtig, da oberhalb eines Grenzgehalts die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Bindung zwischen Mikroteilchen groß wird, wodurch sich ein hohes Risiko einer Destabilisierung, Agglomeration und Sedimentation der Mikroteilchen ergibt.

[0028] Die Verbindungen D sind von den Monomeren A gemäß obiger Definition verschiedene Monomere und/oder Oligomere mit einer einzigen radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigtheit und sind Komponenten zur Einstellung der Grundzusammensetzung je nach den für die Mikroteilchen gewünschten Eigenschaften, die variieren können und jeder speziellen Anwendung entsprechend eingestellt werden können. Sie sind vorzugsweise unter (Meth)acrylmonomeren wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder tert.-Butyl(meth)acrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder 2-(2-Ethoxy)ethoxy(meth)acrylat oder vinylaromatischen Monomeren wie Styrol oder Vinyltoluolen oder Vinylestern wie Vinylacetat oder (meth)acrylierten Oligomeren mit einem M_n von weniger als 2500 und insbesondere weniger als 1500 wie (Meth)acrylaten von Monohydroxyoligomeren ausgewählt. Bevorzugte (meth)acrylierte Oligomere sind (Meth)acrylate von polyalkoxylierten Monoalkoholen mit unter Oxyethylen und/oder Oxypropylen und/oder Oxytetramethylen ausgewählten Alkoxyeinheiten oder von Monoalkoholen auf Basis von Polycaprolacton, Polyestern oder Polyurethanen abgeleitete (Meth)acrylate. Das Vorliegen dieser Verbindungen ist je nach der für die zu erhaltenden Mikroteilchen gewünschten Struktur und der gewünschten Leistungsfähigkeit fakultativ. Mit dieser Art von Monomeren oder Oligomeren kann die mechanische Leistungsfähigkeit der Mikroteilchen hinsichtlich Härte oder Flexibilität des Kerns des Teilchens in Abhängigkeit von den entsprechenden Glasübergangstemperaturen T_g eingestellt werden. So sind beispielsweise bei Verwendung eines Monomers, das ein Polymer mit einer niedrigen T_g ergibt, wie Butylacrylat, in Abhängigkeit von den eingestellten Anteilen Mikroteilchen mit überwiegend weichem Charakter mit verhältnismäßig niedriger T_g erhältlich. Besonders vorteilhaft ist diese Art von Struktur bei der Flexibilisierung einer harten Matrix oder bei der Suche nach einem Kompromiß von Härte und Flexibilität für Anwendungen in Beschichtungen oder Formmassen, insbesondere hitzehärtbaren, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind. Ihr Gehalt kann je nach der gewünschten Struktur des letztendlich erhaltenen Mikroteilchens von 0 bis 80 Mol-% variieren.

[0029] Die Verbindungen C sind von A verschiedene Monomere und/oder von B oder D verschiedene Oligomere mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigtheit und mindestens einer zweiten reaktiven Funktion f_1 , bei der es sich nicht um eine ethylenische Ungesättigtheit handelt. Diese funktionalisierten Monomere oder Oligomere tragen reaktive Funktionen f_1 , die unter Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid, Hydroxy, Epoxid, gegebenenfalls blockiertem Isocyanat, Silan, Amin oder Oxazolin ausgewählt ist. Ohne Einschränkung seien die folgenden Beispiele für mögliche Verbindungen C aufgeführt:

- in dem Fall, daß es sich bei der Funktion f_1 um eine Carbonsäure handelt: (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure,
- in dem Fall, daß es sich bei f_1 um eine Anhydridfunktion handelt: Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid,
- in dem Fall, daß es sich bei f_1 um Hydroxy handelt: Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit einer C_2 - C_4 -Hydroxyalkylgruppe wie Hydroxyethyl, Hydroxypropyl und Hydroxybutyl oder Mono(meth)acrylate von Polycaprolacton oder Diolen wie: Polyetherdiolen mit unter Oxyethylen und/oder Oxypropylen und/oder Oxytetrame-

thylen ausgewählten Ethereinheiten, Polyesterdiolen oder Polyurethandiolen mit einem Mn von weniger als 2500 und vorzugsweise weniger als 1500,

- in dem Fall, daß es sich bei f1 um eine Epoxidfunktion handelt: Glycidylmethacrylat oder ein alkoxyliertes Glydicyl(meth)acrylat, wie es in der WO 98/28287 beschrieben wird,
- in dem Fall, daß es sich bei f1 um ein Isocyanat handelt: Isocyanatoethyl(meth)acrylat oder das Mono(meth)acrylat eines Urethanisocyanats, das sich aus der Kondensation eines C₂-C₆-Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit einem aromatischen Diisocyanat wie Diisocyanatotoluol (TDI) ableitet,
- in dem Fall, daß es sich bei f1 um eine Silanfunktion handelt, kann diese in Form eines Trialkyl- oder Trialkoxysilans an einem (Meth)acrylmonomer- oder (Meth)acrylologomerderivat verwendet werden,
- in dem Fall, daß es sich bei f1 um eine Aminfunktion handelt: tert.-Butylaminoethylmethacrylat oder Dimethylaminoethylmethacrylat,
- in dem Fall, daß es sich bei f1 um eine Oxazolinfunktion handelt: Oxazolin(meth)acrylate und insbesondere 2-(5-Methacryloylpentyl)-1,3-oxazolin.

[0030] Im allgemeinen können die Funktionen f1 an mindestens einer Verbindung C verschieden sein, dürfen aber im Lauf der Polymerisation weder miteinander noch mit eventuellen Funktionen f2 der Monomere A reagieren.

[0031] Die Wahl der Verbindung C, ihrer reaktiven Funktion und ihres molaren Gehalts hängt im wesentlichen von dem reaktiven System der Anwendung und der Zusammensetzung und Funktionalität dieses Systems ab. Der Gehalt kann somit für hochreaktive Mikroteilchen bis zu 80 Mol-% variieren.

[0032] Für den Fachmann liegt es auf der Hand, daß diese Funktionen nicht mit dem Polymerisationsmedium Wechselwirken dürfen, damit diese reaktiven Funktionen erhalten bleiben. Ein Mittel zur Erhaltung der Funktionen f1, die mit dem Polymerisationsmedium Wechselwirken können, ist die Blockierung der Funktion f1 mit einem Blockierungsmittel mit möglicher Entblockung von f1 nach der Polymerisation im gleichen Kontext wie eine chemische Modifizierung der Funktionen f1 nach dem Polymerisationsschritt. Eine derartige präventive Blockierung und spätere Entblockung ist dem Fachmann gut bekannt.

[0033] Die anfänglich von der Verbindung C getragenen Funktionen f1 und/oder die gegebenenfalls von dem Monomer A getragenen Funktionen f2 können nach der Polymerisation durch chemische Reaktion in einem oder mehreren Schritten mit den entsprechenden Reagentien zu den Funktionen f3 bzw. f4 modifiziert werden. So kann beispielsweise die Einführung einer (Meth)acrylat-Endfunktion f4 ausgehend von einer Epoxidfunktion f1 durch Reaktion mit (Meth)acrylsäure oder ausgehend von einer Carbonsäurefunktion f1 durch Reaktion mit Glycidyl(meth)acrylat oder Hydroxyethyl(meth)acrylat erfolgen. Diese letzteren Reaktionen können auch zur spezifischen Einführung von (Meth)acrylatfunktionen f3 ausgehend von Vorläuferfunktionen f2 an der Oberfläche des Mikroteilchens verwendet werden, wie bereits für die Vorläuferfunktionen f1 beschrieben.

[0034] Die erfindungsgemäßen Mikroteilchen sind auch ohne Einschränkung des verwendeten Verfahrens durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen aus:

- einer ersten Komponente A', die 50 bis 99 Mol-% der Zusammensetzung von polymerisierbaren Verbindungen ausmacht und aus Isobornyl(meth)acrylat und/oder Norbornyl(meth)acrylat und/oder Cyclohexyl(meth)acrylat und/oder Lauryl(meth)acrylat und/oder Tridecyl(meth)acrylat und/oder Octadecyl(meth)acrylat und/oder Cardura-E10-(meth)acrylat, gegebenenfalls in Kombination mit einem C₂-C₈-Alkyl(meth)acrylat, besteht,
- einer zweiten Komponente B' aus mindestens einem Monomer oder Oligomer mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigtheiten,
- einer dritten Komponente C' aus mindestens einem Monomer oder Oligomer, das neben einer radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigtheit mindestens eine zweite reaktive Funktion f1', bei der es sich nicht um eine ethylenische Ungesättigtheit handelt, enthält,

wobei die Ausgangsfunktionen f1' zumindest teilweise chemisch zu Endfunktionen f2' modifiziert werden können, mit den Maßgaben, daß die gewählten Funktionen f1' bei der Polymerisation nicht miteinander reagieren und die Summe der drei polymerisierbaren Komponenten A' + B' + C' gleich 100 Mol ist, erhältlich. Weiter bevorzugt tragen diese Mikroteilchen durch die dritte Komponente C' beigebrachte Funktionen f1', die unter Epoxid, Hydroxy, Carboxy, Carbonsäureanhydrid, Isocyanat, Silan, Amin und Oxazolin ausgewählt sind, und gegebenenfalls durch zumindest teilweise zu Funktionen f2', die unter (Meth)acrylaten, Vinylen, Maleaten, Maleinimiden, Itaconaten, Allylalkoholestern, Ungesättigtheiten auf Basis von Dicyclopentadien, ungesättigten C₁₂-C₂₂-Fettsäureestern oder -amiden, Carbonsäuresalzen oder quartären Ammoniumsalzen ausgewählt sind, modifizierte Funktionen f1'. Diese Mikroteilchen werden vorzugsweise durch Polymerisation der Zusammen-

setzung der polymerisierbaren Verbindungen A', B' und C' in Dispersion in nichtwässrigem Medium, bei dem es sich um ein Nichtlösungsmittel für das Polymer handelt, und ohne Zugabe von stabilisierend wirkendem Polymer vor, während oder nach der Polymerisation nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten. Die Verbindung B' kann aus Verbindungen bestehen, wie sie für die Verbindung B bereits beschrieben worden sind, und ebenso kann die Verbindung C' aus Verbindungen bestehen, wie sie weiter oben für die Verbindung C bereits beschrieben worden sind.

[0035] Sowohl die Zusammensetzung als auch die Funktionalität der in den erfindungsgemäßen hitzehärtbaren Zusammensetzungen verwendeten Mikroteilchen können je nach der hitzehärtbaren Ausgangswirtszusammensetzung eingestellt werden. So kann man beispielsweise die Zusammensetzung und die Funktionalität so einstellen, daß sich eine gute Verträglichkeit und/oder zumindest eine homogene Dispersion der reaktiven Mikroteilchen in der Ausgangswirtszusammensetzung ergibt. Zum anderen ist mindestens ein Teil der reaktiven Funktionen dieser Mikroteilchen mit denjenigen der hitzehärtbaren reaktiven Komponenten identisch und/oder reagiert damit. Insbesondere wird die Struktur der Mikroteilchen im Hinblick auf den gewünschten Effekt hinsichtlich des Kompromisses von Härte und Flexibilität eingestellt. Im Fall von Vorläuferzusammensetzungen für duroplastische Matrices mit hoher Härte, hohem Modul und/oder hoher Tg und unzureichender Flexibilität, die hinsichtlich des Koeffizienten K_{1c} und/oder der Schlagzähigkeit zu verbessern sind, haben die bevorzugten Mikroteilchen Glasübergangstemperaturen Tg, die im allgemeinen unter 60°C, vorzugsweise unter 30°C und weiter bevorzugt zwischen -50 und 20°C liegen.

[0036] Im allgemeinen hängt der Gehalt der reaktiven Mikroteilchen von der gewünschten Verbesserung, der zu verstärkenden und/oder zu flexibilisierenden duroplastischen Wirtsmatrix und den getragenen reaktiven Funktionen ab. Dieser Gehalt kann zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte organische duroplastische Matrix (hitzehärtbare organische reaktive Komponenten + Mikroteilchen) liegen und vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-% und noch weiter bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die gesamte organische duroplastische Matrix, betragen.

[0037] Ein spezieller Fall von duroplastischen Matrices, der eine Verbesserung des Kompromisses von Härte und Flexibilität erfordert, ist der Fall duroplastischer Matrices vom Typ Epoxid/Amin. In diesem speziellen Kontext enthalten die durch die Erfindung bereitgestellten hitzehärtbaren Zusammensetzungen vom Typ Epoxid/Amin:

- a) mindestens eine Epoxidverbindung mit einer Epoxidgruppenfunktionalität von mindestens zwei mit aromatischer und/oder (cyclo)aliphatischer Struktur,
- b) mindestens eine Aminverbindung mit einer Aminfunktionalität von mindestens zwei mit aromatischer und/oder (cyclo)aliphatischer Struktur,
- c) gegebenenfalls eine monofunktionelle Epoxidverbindung mit einer zweiten, davon verschiedenen und radikalisch polymerisierbaren Funktion.

[0038] Diese Zusammensetzungen enthalten neben den oben aufgeführten Komponenten a), b) und gegebenenfalls c):

- d) 0,5-50 Gew.-%, bezogen auf a) + b) + c) + d), reaktive vernetzte Mikroteilchen.

[0039] Die für die Zusammensetzungen auf Basis von Epoxid/Amin bevorzugten reaktiven vernetzten Mikroteilchen tragen mindestens eine Epoxid-, Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridfunktion. Diese Mikroteilchen sind durch Polymerisation einer Zusammensetzung von:

- i) 10-50 Mol-% Lauryl(meth)acrylat und/oder Tridecyl(meth)acrylat und/oder Octadecyl(meth)acrylat und/oder Docosyl(meth)acrylat und/oder Isobornyl(meth)acrylat und/oder Cardura-E10-(meth)acrylat,
- ii) 10-70 Mol-% Butyl(meth)acrylat oder tert.-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und 2-(2-Ethoxy)ethoxyethyl(meth)acrylat,
- iii) 5-30 Mol-%:
 - Glycidylmethacrylat und/oder mindestens eines (Meth)acrylats mit mindestens einer von Dicyclopentadien oder Vinylbornen oder Cyclohexen und/oder alkoxylierten Glycidylether(meth)acrylaten abgeleiteten Epoxidfunktion zum Erhalt einer Epoxidfunktion,
 - (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäure oder Fumarsäure oder Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, zum Erhalt einer Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridfunktion, iv) 2-10 Mol-% Hexandiol-di(meth)acrylat und/oder Neopentylglykoldi(meth)acrylat und/oder Trimethylolpropandi(meth)acrylat,

wobei die Anteile der Komponenten so gewählt sind, daß die Summe der Molprozentanteile i) + ii) + iii) + iv) gleich 100 ist, und

mit der zusätzlichen Möglichkeit der Umwandlung der oben beschriebenen reaktiven Ausgangsfunktionen in

einem zweiten Schritt durch zumindest teilweise Modifizierung zu einer zweiten reaktiven Funktion gemäß:

- Epoxidfunktionen: durch Reaktion mit (Meth)acrylsäure,
- Säurefunktionen (Carboxyfunktionen) und/oder Anhydridfunktionen: durch Reaktion mit Glycidylmethacrylat oder Vinylalkohol oder Allylalkohol oder einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat

erhältlich.

[0040] Die teilweise Modifizierung dieser Mikroteilchen kann somit zu hitzehärtbaren Zusammensetzungen vom Typ Epoxid/Amin führen, die Mikroteilchen gemäß obiger Beschreibung mit mindestens zwei verschiedenen reaktiven Funktionen enthalten, wie:

- Epoxid in Gegenwart von: (Meth)acrylat,
- Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid in Gegenwart von: Allyl- oder Vinyl(meth)acrylat.

[0041] Bevorzugt sind insbesondere die Epoxid/Amin-Zusammensetzungen gemäß obiger Beschreibung, die reaktive vernetzte Mikroteilchen mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigtheit und mindestens einer anderen Funktion, die vorzugsweise mit den Epoxidfunktionen der hitzehärtbaren reaktiven Komponenten reagiert, enthält. Bevorzugt sind im einzelnen Zusammensetzungen vom Typ Epoxid/Amin, die reaktive vernetzte Mikroteilchen mit Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydridfunktionen in Gegenwart von (Meth)acrylat- und/oder Allyl- und/oder Vinylfunktionen enthalten.

[0042] Zur Herstellung dieser Epoxid/Amin-Zusammensetzungen werden die Epoxidverbindungen mit einer Epoxidgruppenfunktionalität von mindestens zwei unter multifunktionellen Epoxidmonomeren, aber auch unter Epoxidharzen, die aus Oligomeren/Polymeren mit einem Mw von bis zu 20.000 bestehen, ausgewählt. Als Beispiele für Epoxidverbindungen aromatischer Struktur seien Derivate von Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) und Bisphenol-F-diglycidylether (BFDGE), die alkoxyliert, vorzugsweise propoxyliert und/oder ethoxyliert, sein können, wobei die Zahl von Alkoxyeinheiten zwischen 1 und 10 liegen kann, oder aliphatische Derivate wie Butandiol- oder Propylenglykoldiglycidylether oder Harze vom Epoxynovolaktyp genannt.

[0043] Zu den bevorzugten cycloaliphatischen Epoxidverbindungen gehören multifunktionelle Epoxidmonomere auf Basis von Epoxycyclohexenderivaten, wie sie in der WO 98/45349 beschrieben werden, und/oder aus Epoxy(meth)acrylaten erhaltene Oligomere und/oder Polymere, wie sie in der WO 98/28286 oder WO 98/28287 beschrieben werden.

[0044] Was die monofunktionellen Epoxidverbindungen angeht, so können sie vorzugsweise als die Viskosität regulierendes reaktives Verdünnungsmittel und vorzugsweise in Gegenwart von Epoxyoligomeren und/oder -polymeren vorliegen. Sie tragen eine zweite Funktion, die eine Radikalpolymerisationsreaktion eingehen kann, wie Methacrylat. Bevorzugte Beispiele sind GLYMA oder Epoxy(meth)acrylate auf Basis von Epoxydicyclopentadien oder Epoxycyclohexen oder Epoxyvinylbornen. In einem spezielleren Fall können die reaktiven Mikroteilchen der hitzehärtbaren Zusammensetzung zumindest die gleichen reaktiven Funktionen wie dieses monofunktionelle Epoxid tragen.

[0045] Unter den Aminverbindungen der Zusammensetzungen vom Typ Epoxid/Amin mit einer Funktionalität von mindestens zwei seien beispielsweise die folgenden angeführt: Isophorondiamin, N-Aminoethylpiperazin, 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylamin), Dicyanodiamid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, Diethyltoluoldiamin, m-Methylxyldiamin, (Poly)propylendiamin oder -triamin oder Jeffamine® oder Triethylentetramin.

[0046] Im Fall von hitzehärtbaren Zusammensetzungen auf Basis von ungesättigten Polyestern oder durch Polyisocyanate modifizierten ungesättigten Polyestern oder Vinylestern oder Mischungen davon können die reaktiven Mikroteilchen als bevorzugte reaktive Funktionen die folgenden enthalten:

- saures Maleat alleine und/oder (Meth)acrylat, gegebenenfalls mit verbleibenden Hydroxylfunktionen, insbesondere im Fall von durch Polyisocyanate modifizierten Polyestern, durch gegebenenfalls teilweise Modifizierung von Hydroxylausgangsfunktionen durch Maleinsäureanhydrid und/oder (Meth)acrylsäure,
- Carbonsäureanhydrid und Carbonsäure alleine und/oder (Meth)acrylat durch gegebenenfalls teilweise Modifizierung von Anhydrid- oder Säureausgangsgruppen durch ein Hydroxy(meth)acrylat oder Glycidylmethacrylat.

[0047] Gemäß einem anderen speziellen Fall der Erfindung basiert die hitzehärtbare Zusammensetzung auf ungesättigten Polyestern und/oder durch Polyisocyanate modifizierten ungesättigten Polyestern und/oder Vinylestern. In diesem Fall kann sie enthalten:

- mindestens einen ungesättigten Polyester und/oder mindestens einen durch ein Polyisocyanat modifizierten ungesättigten Polyester und/oder mindestens einen Vinylester,
- mindestens ein copolymerisierbares Comonomer mit mindestens einer α,β -ethylenischen Ungesättigtheit, ausgewählt unter aromatischen Vinylmonomeren und/oder (Meth)acrylmonomeren und/oder Allylmonomeren,
- gegebenenfalls mindestens ein zweites Monomer mit mindestens zwei reaktiven Funktionen, von denen eine radikalisch und die andere durch eine Kondensationsreaktion polymerisierbar ist,
- 0,5-50 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% reaktive vernetzte Mikroteilchen, die durch Polymerisation von:
 - 10-40 Mol-% Cardura-E10-(meth)acrylat,
 - 10-75 Mol-% Butyl(meth)acrylat und/oder tert.-Butyl (meth) acrylat und/oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder 2-(2-Ethoxy)ethoxyethyl(meth)acrylat und Styrol, wobei das Molverhältnis von Styrol zu (Meth)acrylmonomeren von 0 bis 0,2 variiert,
 - 5-40 Mol-% Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Maleinsäureanhydrid oder (Meth)acrylsäure oder Glycidylmethacrylat,
 - 2 bis 10 Mol-% Hexandiol(meth)acrylat und/oder Propylenglykol(meth)acrylat und/oder Neopentylglykol(meth)acrylat und/oder Trimethylolpropan(meth)acrylat,

wobei die Summe der Molprozentanteile aller dieser Bestandteile gleich 100 ist.

[0048] Diese Zusammensetzungen enthalten auch ein Radikalinitiatorsystem, das der Fachmann auf die Anwendungsbedingungen abzustellen weiß.

[0049] Die reaktiven Ausgangsfunktionen dieser Mikroteilchen werden vorzugsweise zumindest teilweise modifiziert:

- Hydroxyausgangsfunktionen zu sauren Maleaten durch Reaktion mit Maleinsäureanhydrid und/oder zu (Meth)acrylaten durch Reaktion mit (Meth)acrylsäure,
- Epoxidausgangsfunktionen zu (Meth)acrylaten durch Reaktion mit (Meth)acrylsäure,
- Carbonsäurefunktionen zu Methacrylat durch Reaktion mit Glycidylmethacrylat,
- Anhydridfunktionen zu (Meth)acrylaten und verbleibenden Säuren durch Reaktion mit einem Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl (meth) acrylat.

[0050] Die für die vorgenannten Zusammensetzungen geeigneten ungesättigten Polyester können unter durch Polykondensation:

- eines ungesättigten Anhydrids oder einer ungesättigten Disäure, wie Maleinsäureanhydrid und dessen Kondensationsderivaten mit Dicyclopentadien (DCPD), Maleinsäure und/oder Fumarsäure, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eine gesättigten Anhydrids oder einer gesättigten Disäure, wie o-Phthaldisäure, Isophthaldisäure oder Terephthaldisäure oder Tetrabromterephthaldisäure oder Adipindisäure oder deren Anhydride, mit
- einem Polyol wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Dipropylenglykol, 2-Methylpropaniol, Butandiol, hydriertem Bisphenol und Derivaten, Trimethylolpropan oder Trimethylpentandiol

erhaltenen ungesättigten Polyestern mit einer Hydroxy- und/oder Carboxyfunktionalität und entsprechenden I_{OH} -Zahlen von 50 bis 250 und I_{CO_2H} -Zahlen von 50 bis 250, gegebenenfalls modifiziert durch DCPD oder ein aromatisches Polyisocyanat mit einer Funktionalität von mindestens zwei wie Methylendi(phenylisocyanat) oder ein cycloaliphatisches Polyisocyanat mit einer Funktionalität von mindestens zwei wie Isophorondiisocyanat, ausgewählt werden. Die verwendbare, den ungesättigten Polyester enthaltende Zusammensetzung kann auch eine sein, die mindestens einen ungesättigten Polyesterether enthält, wie in der EP 930327 beschrieben. Die gegebenenfalls modifizierte ungesättigte Polyester enthaltende Zusammensetzung kann 20 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% mindestens eines Comonomers als reaktives Verdünnungsmittel enthalten, welches unter Styrol, α -Methylstyrol, o-, m- oder p-Vinyltoluol, Divinylbenzolen, Diallylphthalat oder einem multifunktionellen Acrylmonomer ausgewählt werden kann. Im Fall von ungesättigten Polyestern mit Carboxyfunktionen oder durch ein Polyisocyanat modifizierten Polyestern kann das Comonomer eines der Epoxy(meth)acrylmonomere, die sich aus der Epoxidation eines alkoxylierten Allyl(meth)acrylats gemäß WO 98/28287 oder Dicyclopentadien(meth)acrylats oder Vinylbornen(meth)acrylats ableiten. Das Initiatorsystem für die radikalische Vernetzung kann auf einem Peroxid wie Methylperoxyketonperoxid oder Benzoylperoxid unter dem Fachmann bekannten Bedingungen basieren.

[0051] Im Fall von Zusammensetzungen, die auf Vinylesterharzen basieren oder diese enthalten, kann es

sich dabei um dem Fachmann bekannte Harze handeln, wie (Meth)acrylate von Bisphenol-A-glycidylether und dessen alkoxylierten Derivaten oder Epoxynovolakharzen. Als reaktives Verdünnungsmittel können die gleichen Comonomere wie für die ungesättigten Polyester dienen. Es kann das gleiche Initiatorsystem für die radikalische Vernetzung wie für die ungesättigten Polyester verwendet werden. Die Gegenwart von verbleibenden Hydroxyfunktionen (die sich aus der Öffnung des Epoxids ergeben) oder Epoxidfunktionen, die teilweise verestert sind, kann eine doppelte Vernetzungsreaktion mit reaktiven vernetzten Mikroteilchen mit polymerisierbaren Ungesättigtheiten wie Maleat und/oder (Meth)acrylat und einer zweiten Funktion wie Anhydrid, Carboxy oder Isocyanat, ermöglichen.

[0052] Die durch die vorliegende Erfindung definierten hitzehärtbaren Zusammensetzungen werden als solche als Beschichtungs- und/oder Formmassen verwendet oder können als Grundlage für die Herstellung von Beschichtungs- und/oder Formmassen und Verbundwerkstoffen durch eventuelle Zugabe anderer Additive und Hilfsstoffe oder Verstärkungsstoffe wie Vernetzungskatalysatoren oder -initiatoren, Pigmenten, anorganischen Füllstoffen, Rheologieadditiven oder organischen oder anorganischen Verstärkungsstoffen wie organischen Fasern oder Glasfasern oder -kugeln, die dem Fachmann für diese Anwendungen gut bekannt sind und von ihm häufig verwendet werden, dienen. Ein zusätzlicher Vorteil der Gegenwart von definitionsgemäßen Mikroteilchen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Möglichkeit einer besseren Regulierung der Rheologie dieser Zusammensetzungen auch bei höheren Gehalten an dispergierten Additiven wie Pigmenten, anorganischen Füllstoffen oder Verstärkungsstoffen.

[0053] Die erfindungsgemäßen hitzehärtbaren Zusammensetzungen können somit zur Herstellung von Beschichtungen zum mechanischen und/oder thermischen und/oder chemischen Schutz und insbesondere zum Schutz von elektrischen Teilen oder Vorrichtungen oder elektronischen Teilen, die sowohl eine hohe mechanische Festigkeit als auch eine hohe thermische und chemische Stabilität erfordern, dienen.

[0054] Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung ohne jegliche Einschränkung der Wahl der beschriebenen Parameter.

Beispiel 1: VPM mit Epoxidfunktionalität

Molare Zusammensetzung polymerisierbarer Verbindungen:

Octadecylacrylat: 30 Mol-%
 Butylacrylat: 52 Mol-%
 Glycidylmethacrylat: 13 Mol-%
 Hexandioldiacrylat: 5 Mol-%

[0055] Die vernetzten Polymere (VPM) werden nach einem diskontinuierlichen Radikalpolymerisationsverfahren in nichtwässriger Dispersion gemäß den folgenden Bedingungen synthetisiert:

In einen 500-ml-Reaktor mit Rückflußkühler und mechanischem Rührer werden unter schwachem Stickstoffstrom 94 g n-Heptan und 94 g 2-Propanol eingetragen. Die Temperatur wird auf 70°C gebracht. Die folgende Mischung von Monomeren (polymerisierbaren Verbindungen) wird in den Reaktor gegeben:

Octadecylacrylat: 31,4 g
 Butylacrylat: 21,5 g
 Glycidylmethacrylat: 6,0 g
 Hexandioldiacrylat: 3,7 g

[0056] Nach Stabilisierung der Temperatur bei 70°C werden 0,52 g Azobisisobutyronitril (AIBN) in den Reaktor eingetragen, d. h. 10 mmol/l, bezogen auf die Monomere. Die Dispersion hat über die gesamte Reaktionsdauer eine niedrige Viskosität. Nach 5 h Reaktion ist der Monomerenumsatz gemäß Überwachung der Monomere durch Größenausschlußchromatographie (SEC) und Bestimmung des Feststoffgehalts der Lösung größer als 95%. Die VPM werden durch Abdestillieren der Syntheselösungsmittel isoliert. Nach Ersatz des Rückflußkühlers durch eine Destillationskolonne wird die Temperatur der Dispersion allmählich auf 105°C erhöht. Dann werden die VPM zur Entfernung jeglicher Restlösungsmittelsuren unter Vakuum (20 mbar) getrocknet. Die getrockneten VPM haben das Aussehen eines bei Umgebungstemperatur klebrigen Wachses. Der mittels Mehrwinkel-Laserlichtstreuung (Referenz Dawn Wyatt Technology bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) in THF bestimmte Streumassenradius liegt in der Größenordnung von 20 bis 40 nm.

Beispiel 2: VPM mit doppelter Funktionalität: Epoxid und Acrylat

[0057] Die VPM werden durch teilweise Acrylierung der VPM aus Beispiel 1 synthetisiert. Die Epoxidgruppen der VPM aus Beispiel 1 werden durch Reaktion mit Acrylsäure (AA) bei 100°C in Gegenwart von 0,8 Gew.-% Chrom(III)-diisopropylsalicylat (CrDIPS) als Katalysator und 0,3 Gew.-% Hydrochinon zur Vermeidung jeglicher radikalischer Polymerisation der eingebrachten Acrylfunktionen modifiziert. Die chemische Modifizierung wird in 50 gew.-%iger Lösung in Toluol in einem 250-ml-Reaktor mit Rückflußkühler und unter schwachem Stickstoffstrom durchgeführt.

[0058] Die Acrylsäure wird allmählich und derart zugesetzt, daß sich ein [Epoxid]/[Säure]-Endmolverhältnis von 1,83 ergibt. Am Ende der Reaktion werden die VPM mit einer doppelten Funktionalität erhalten, nämlich [Epoxid] = $0,44 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ und [C=C] (Acrylat) = $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Das Lösungsmittel wird bei Umgebungstemperatur unter Vakuum (20 mbar) abgedampft.

Beispiel 3: VPM mit Säurefunktionalität (Carboxyfunktionalität)

Herstellung nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, ausgehend von der folgenden Zusammensetzung polymerisierbarer Verbindungen:

Octadecylacrylat: 32,5 g (30 Mol-%)

Butylacrylat: 22,3 g (52 Mol-%)

Acrylsäure: 4,1 g (13 Mol-%)

Hexandioldiacrylat: 3,8 g (5 Mol-%)

Aussehen der letztendlich erhaltenen VPM: bei Umgebungstemperatur klebriges Wachs.

Beispiel 4: VPM mit Säurefunktionalität (Carboxyfunktionalität)

Herstellung nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, ausgehend von der folgenden Zusammensetzung polymerisierbarer Verbindungen:

Laurylacrylat: 26,6 g (30 Mol-%)

Isobornylacrylat: 7,6 g (10 Mol-%)

Butylacrylat: 19 g (40 Mol-%)

Acrylsäure: 5,2 g (15 Mol-%)

Hexandioldiacrylat: 4,2 g (5 Mol-%)

Aussehen: bei Umgebungstemperatur viskose Flüssigkeit, vollkommen amorph.

Beispiel 5: VPM mit doppelter Funktionalität: Säure (Carboxy) und Methacrylat

[0059] Die Herstellung erfolgt durch teilweise Methacrylierung der Säurefunktionen (Carboxyfunktionen) der VPM aus Beispiel 4 mit Glycidylmethacrylat (GLYMA) in Anlehnung an Beispiel 2: Reaktion in 50 gew.-%iger Lösung in Toluol bei 100°C unter Stickstoffstrom und in Gegenwart von CrDIPS wie in Beispiel 2 beschrieben. Die GLYMA-Menge wird auf ein [Epoxid]/[Säure]-Anfangsmolverhältnis von 1,62 eingestellt. Am Ende tragen die VPM eine doppelte Funktionalität, nämlich Säure [COOH] = $0,34 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ und Methacrylat [C=C] = $0,55 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Beispiel 6: VPM mit Säurefunktionalität (Carboxyfunktionalität)

[0060] Diese VPM werden nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, ausgehend von der folgenden Zusammensetzung polymerisierbarer Verbindungen hergestellt:

Cardura-E10-acrylat (Cardura E10 ist ein von der Firma Shell vertriebener verzweigter aliphatischer Glycidylether): 23,4 g (20 Mol-%)

Butylacrylat: 27,5 g (55 Mol-%)

Acrylsäure: 7,3 g (20 Mol-%)

Hexandioldiacrylat: 4,4 g (5 Mol-%)

Aussehen: bei Umgebungstemperatur vollkommen amorphe viskose Flüssigkeit.

Beispiel 7: VPM mit doppelter Funktionalität: Säure (Carboxy) und Methacrylat

[0061] Die Herstellung erfolgt wie für Beispiel 5 durch teilweise Methacrylierung der Säurefunktionen (Carb-

oxyfunktionen) der VPM aus Beispiel 6 mit Glycidylmethacrylat. Das GLYMA wird so eingetragen, daß $[\text{Epo-oxid}]/[\text{Säure}] = 0,33$.

Beispiel 8: Nicht funktionalisierte VPM

[0062] Diese VPM werden nach dem Verfahren aus Beispiel 1 ausgehend von:

Octadecylacrylat: 30,4 g (30 Mol-%)

Butylacrylat: 20,8 g (65 Mol-%)

Hexandioldiacrylat: 3,5 g (5 Mol-%) hergestellt.

Aussehen der fertigen VPM: bei Umgebungstemperatur klebriges Wachs.

Beispiel 9: Hydroxylierte VPM

Herstellung nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, ausgehend von der folgenden Zusammensetzung:

Cardura-E10-acrylat: 22,6 g (20 Mol-%)

Butylacrylat: 26,52 g (55 Mol-%)

2-(2-Hydroxy)ethylacrylat: 8,35 g (20 Mol-%)

Hexandioldiacrylat: 4,26 g (5 Mol-%)

Aussehen der getrockneten VPM: bei Umgebungstemperatur viskose und transparente Flüssigkeit.

Andere Merkmale: Streumassenradius (gemäß der oben beschriebenen Methode) 30 nm und M_w 260.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Beispiel 10: Mit Maleinsäureanhydrid (MA) modifizierte VPM aus Beispiel 9

[0063] Die Reaktion zur Modifizierung der VPM aus Beispiel 9 mit MA erfolgt in einem 250-ml-Reaktor mit Rückflußkühler und unter schwachem Stickstoffstrom in einer Konzentration von 75% in Toluol bei 100°C über einen Zeitraum von 6 Stunden in Gegenwart von 0,5 Gew.-% Natriumacetat als Katalysator und 0,1 Gew.-% Hydrochinin (HC) zur Vermeidung jeglicher radikalischer Polymerisation der Maleate. Die MA-Menge wird so eingestellt, daß sich ein OH/MA-Molverhältnis von 1 ergibt. Am Ende der Reaktion werden VPM mit doppelter Funktionalität erhalten: Maleat/Säure (Carboxy) mit der gleichen Konzentration von $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Das Lösungsmittel wird durch Abdampfen unter Vakuum bei 20 mbar bei Umgebungstemperatur entfernt.

Beispiel 11: Hitzehärtbare Epoxid/Amin-Formmasse (Vergleichsreferenz)

[0064] 149,6 g Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE, $n = 0,15$, unter der Referenz D.E.R. 340 von Dow Chemical) werden mit 150,3 g 4,4'-Methylenbis(3-chlor-2,6-diethylamin) (MCDEA, unter der Referenz Lonzacure von Lonza) 3 min bei 135°C gemischt. Die Mischung wird in eine mit Teflontextil bedeckte Metallform ($34 \times 34 \text{ cm}^2$) gegossen und in einen 135°C heißen Ofen gestellt. Die Polykondensationsreaktion läuft über einen Zeitraum von 14 h ab, woran sich eine Nachhärtung über einen Zeitraum von 4 h bei 190°C anschließt. Nach Rückkehr auf Umgebungstemperatur wird die 6 mm dicke Scheibe aus der Form genommen und analysiert. Das Material ist durch einen in Dreipunktbiegung gemäß ISO-Norm 13586 bestimmten K_{1c} -Parameter von 0,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ und eine durch dynamisch-mechanische Spektroskopie auf einer Apparatur Modell RDA II von Rheometrics Scientific bestimmte dynamisch-mechanische Übergangstemperatur T_α bei 1 Hz von 183°C (die mit dem Glasübergang assoziiert ist) gekennzeichnet, wobei T_α der Temperatur am $\tan\delta$ -Maximum entspricht.

Beispiel 12: Formmasse + VPM gemäß den Beispielen 1, 2 und 8 (erfindungsgemäß)

[0065] Die VPM werden in einer Menge von 14,3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, zugegeben:

42,9 g VPM

128,2 g BADGE

128,8 g MCDEA

[0066] Die VPM und BADGE werden zunächst bei 135°C gemischt und dann mit dem Amin versetzt, wonach die Polymerisation gemäß den in Beispiel 11 angegebenen Bedingungen stattfindet. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden vergleichenden Tabelle wiedergegeben.

Vergleichende Ergebnistabelle

	BAGDE/MCDEA gemäß Bsp. 11 (Vergleich)	Unreaktive VPM aus Bsp. 8 (Vergleich)	Erfindungsgemäß Epoxy-VPM aus Bsp. 1 (siehe Bsp. 12)	Erfindungsgemäß Epoxy- und Acrylat-VPM aus Bsp. 2 (siehe Bsp. 12)
K_{1c} (MPa·m ^{0,5})	0,60	0,67	0,79	0,86
T_{α} (°C)	183	165	167	183

[0067] Diese Ergebnisse zeigen, daß mit den VPM mit mindestens einer gegenüber der hitzehärtbaren Zusammensetzung reaktiven Funktion (Epoxy) und vorzugsweise mindestens zwei verschiedenen Funktionen, von denen eine (Epoxy) gegenüber der hitzehärtbaren Zusammensetzung reaktiv ist und die andere (Acrylat) radikalisch (thermisch) polymerisierbar ist, wesentlich bessere Ergebnisse erhalten werden.

Beispiel 13: BADGE/MCDEA-Formmasse mit variablem Gehalt an VPM aus Beispiel 5: doppelte Säure+Methacrylat-Funktion

[0068] Gleiche Herstellungsbedingungen wie in Beispiel 10, außer mit VPM aus Beispiel 5 mit variablem Gehalt zwischen 0 und 22,1 Gew.-%.

Ergebnisse

VPM gemäß Bsp. 5 (Masse-%)	0	3,4	6,9	14,3	22,1
K_{1c} (MPa·m ^{0,5})	0,60	1,08	0,96	1,71	1,77
T_{α} (°C)	183	176	173	170	164
G'_r (MPa)*	11,2	7,1	6,7	6,3	5,6

* G'_r ist der Scherspeichermodul auf dem Gummiplateau, bestimmt in Torsion durch dynamische Spektroskopie bei 1 Hz auf RDA II

[0069] Diese Ergebnisse zeigen für VPM-Gehalt ab 14,3 Gew.-% eine Verbesserung des K_{1c} -Werts der duroplastischen Matrix von nahezu 300%. In [Fig. 1](#) werden die für die gleiche Matrix erhaltenen K_{1c} -Ergebnisse in Abhängigkeit vom Additivgehalt mit den erfindungsgemäßen VPM zum einen und mit einem Polyetherimid (PEI) zum anderen verglichen, wobei die Ergebnisse mit dem PEI von A. Bonnet in seiner Doktorarbeit am INSA in Lyon aus dem Jahre 1999 angegeben sind. Der Vergleich zeigt, daß neben den bereits angeführten Nachteilen thermoplastischer Additive zur Erzielung einer äquivalenten K_{1c} -Leistungsfähigkeit mindestens der doppelte Gehalt an thermoplastischem Additiv (PEI) erforderlich wäre. Die für 30 Gew.-% PEI erzielte Leistungsfähigkeit wird nämlich schon mit weniger als 15 Gew.-% VPM aus Beispiel 5 erzielt.

Beispiel 14: Formmasse auf Basis von Vinylestern (Vergleichsreferenz)

[0070] 195 g eines Bisphenol-A-diglycidyletherdimethacrylats (das im Handel von Cray Valley unter der Referenz Craynor CN 151 vertrieben wird) werden bei Umgebungstemperatur mit 105 g Styrol gemischt. Nach Erhalt einer homogenen Mischung mit einer Viskosität von 0,12 Pa·s bei 25°C wird die Zusammensetzung durch Zugabe und Mischen von 1 Gew.-% Methylethylketonperoxid Peroximon K12 von Atochem und 2 Gew.-% eines aus einer Mischung von Cobaltoctoat und Dimethylanilin in gleichen Gewichtsanteilen in 40 gew.-%iger Lösung in Styrol bestehenden Beschleunigers bei Umgebungstemperatur polymerisiert. Dann wird die Zusammensetzung in einer vorgefetteten Glasform abgeformt. Die Reaktion läuft über einen Zeitraum von 14 Stunden ab, woran sich eine Nachhärtung über einen Zeitraum von 1 Stunde bei 120°C anschließt. Nach Abkühlen wird die Scheibe aus der Form genommen und charakterisiert, wobei die folgenden Merkmale erhalten werden: $K_{1c} = 0,77$ MPa·m^{0,5} gemäß ISO 13586, Übergangstemperatur T_{α} gemäß mechanischdynamischer Messung bei 1 Hz von 142°C, in Dreipunktbiegung bestimmter Youngscher Modul von 3,2 GPa, Charpy-Schlagzähigkeit gemäß ISO 179 von 8,86 kJ·m⁻².

Beispiel 15: Formmasse auf Basis von Vinylestern und reaktiven VPM aus Beispiel 10

[0071] Die gemäß Beispiel 10 erhaltenen reaktiven VPM werden in einer Menge von 9,75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, zugegeben:

Verwendete Zusammensetzung:

29,25 g VPM aus Beispiel 10 (saure Maleatfunktionen)
165,75 g CN151
105 g Styrol

[0072] Zunächst werden die VPM mit dem Styrol vermischt und dann mit dem CN-151-Harz (Viskosität VPM + CN 151 + Styrol: 0,27 Pa·s bei 25°C), dem Initiator und Katalysator versetzt, wobei eine Polymerisation wie für Beispiel 14 durchgeführt wird. Das letztendlich erhaltene Material ist gemäß den gleichen Methoden wie das Material aus Beispiel 14 gekennzeichnet durch:

$$K_{1c} = 0,98 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$$

Übergangstemperatur bei 1Hz von 130°C
Youngscher Modul = 2,7 GPa
Charpy-Schlagzähigkeit = 18,82 kJ.m⁻².

[0073] Diese Ergebnisse zeigen im Vergleich mit den Ergebnissen für das Material ohne VPM aus Beispiel 14 die erhebliche Wirkung der Gegenwart dieser reaktiven VPM auf die Verbesserung der Reißbeständigkeit und Schlagzähigkeit der Vinylestermatrix ohne erhebliche Einbußen hinsichtlich Glasübergangstemperatur und mechanischem Modul oder negative Wirkung auf die Verarbeitbarkeit.

[0074] Es ist offensichtlich, daß ebendiese oben beschriebenen hitzehärtbaren Zusammensetzungen auch für Beschichtungsanwendungen zum mechanischen, thermischen oder chemischen Schutz auf verschiedenen Substraten mit der gleichen mechanischen und thermischen Leistungsfähigkeit wie für die Abformanwendungen gezeigt verwendet werden können.

Patentansprüche

1. Hitzehärtbare Zusammensetzung, enthaltend vernetzte Polymerelemente mit einer Größe von 10 bis 200 nm, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikroelemente zumindest teilweise in der hitzehärtbaren Ausgangszusammensetzung löslich, mischbar und/oder dispergierbar sind und mindestens eine reaktive Funktion, die mit mindestens einer reaktiven Funktion mindestens einer der reaktiven Komponenten der hitzehärtbaren Zusammensetzung reagieren kann, tragen und die hitzehärtbare Zusammensetzung unter Zusammensetzungen vom Typ Epoxid/Amin, Epoxid/Anhydrid, Isocyanat/Amin, Isocyanat/Alkohol, ungesättigten Polyestern, Vinylestern, Mischungen von ungesättigten Polyestern und Vinylestern, ungesättigten Polyester/Urethan-Hybridharzen, Polyurethanharzstoffen, reaktiven Dicyclopentadienharzen und reaktiven Polyamiden ausgewählt ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroelemente mindestens eine zweite reaktive Funktion, die von der ersten verschieden ist und mit mindestens einer anderen gleichartigen Funktion eines anderen Mikroelementes und/oder mindestens einer reaktiven Komponente der hitzehärtbaren Zusammensetzung reagieren kann, tragen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroelemente mindestens eine reaktive Funktion, die eine Polykondensationsreaktion eingehen kann, und mindestens eine zweite Funktion, bei der es sich um eine radikalisch oder durch eine spezifische Reaktion polymerisierbare ethylenische α,β -Ungesättigtheit handelt, tragen.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroelemente durch Dispersionspolymerisation in nichtwäßrigem Medium, bei dem es sich um ein Nichtlösungsmittel für das gebildete Polymer handelt, aus einer Zusammensetzung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen, enthaltend:

– mindestens ein Monomer A mit einer einzigen radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigtheit, das die in dem nichtwäßrigen Medium gebildeten Mikroelemente während und nach der Polymerisation selbststabilisierend macht, und zwar ohne Zugabe von Polymer mit Stabilisierungsmittelfunktion vor, während oder

nach der Polymerisation,

- mindestens eine Verbindung B mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeiten,
- mindestens eine von A oder B verschiedene Verbindung C mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit und mindestens einer zweiten reaktiven Funktion f1, bei der es sich nicht um eine ethylenische Ungesättigkeit handelt,
- und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung D mit einer einzigen radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit, die von A verschieden ist, erhalten werden.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen A die allgemeine Formel (I) aufweisen:



mit $\text{R}_1 = \text{H, CH}_3$,

X = Ester $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$, Amid $-(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{R}_3)-$,

Y = Ester $-\text{O}(\text{O}=\text{C})-$, Amid $-(\text{R}_3)\text{N}(\text{C}=\text{O})-$, Urethan $-\text{O}(\text{O}=\text{C})\text{NH}-$,

$\text{R}_2 = \text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkylrest}$, der durch funktionelle Gruppen wie OH substituiert sein kann,

$\text{R}_3 = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl, H}$,

k = 0 oder 1,

R = linearer oder verzweigter $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Alkyl-}$ oder Alkenylrest oder gegebenenfalls am aromatischen Ring substituierter $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-Aralkylrest}$ oder gegebenenfalls substituierter mono- oder polycyclischer $\text{C}_6\text{-C}_{22}\text{-Rest}$, der eine unter Carbonsäure, Carbonsäureanhydrid, Hydroxy, Epoxy, Isocyanat und Silan ausgewählte reaktive Funktion f2 enthalten kann.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen durch Polymerisation einer Zusammensetzung von ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen aus:

- einer ersten Komponente A', die 50 bis 99 Mol-% der Zusammensetzung von polymerisierbaren Verbindungen ausmacht und aus Isobornyl(meth)acrylat und/oder Norbornyl(meth)acrylat und/oder Cyclohexyl(meth)acrylat und/oder Lauryl(meth)acrylat und/oder Tridecyl(meth)acrylat und/oder Octadecyl(meth)acrylat und/oder Cardura-E10-(meth)acrylat, gegebenenfalls in Kombination mit einem $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-Alkyl(meth)acrylat}$, besteht,
 - einer zweiten Komponente B' aus mindestens einem Monomer oder Oligomer mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeiten,
 - einer dritten Komponente C' aus mindestens einem Monomer oder Oligomer, das neben einer radikalisch polymerisierbaren ethylenischen Ungesättigkeit mindestens eine zweite reaktive Funktion f1', bei der es sich nicht um eine ethylenische Ungesättigkeit handelt, enthält,
- wobei die Ausgangsfunktionen f1' zumindest teilweise chemisch zu Endfunktionen f2' modifiziert werden können, mit den Maßgaben, daß die gewählten Funktionen f1' bei der Polymerisation nicht miteinander reagieren und die Summe der drei polymerisierbaren Komponenten A' + B' + C' gleich 100 Mol-% ist, erhalten werden.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen durch die dritte Komponente C' beigebrachte Funktionen f1', die unter Epoxid, Hydroxy, Carboxy, Carbonsäureanhydrid, Isocyanat, Silan, Amin und Oxazolin ausgewählt sind, und gegebenenfalls zumindest teilweise zu Funktionen f2', die unter (Meth)acrylaten, Vinylen, Maleaten, Maleinimiden, Itaconaten, Allylalkoholestern, Ungesättigkeiten auf Basis von Dicyclopentadien, ungesättigten $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}\text{-Fettsäureestern}$ oder -amiden, Carbonsäuresalzen oder quartären Ammoniumsalzen ausgewählt sind, modifizierte Funktionen f1' tragen.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an reaktiven vernetzten Mikroteilchen 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte organische hitzehärtbare Zusammensetzung, beträgt.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die hitzehärtbare Zusammensetzung auf Epoxid/Amin basiert und:

- a) mindestens eine Epoxidverbindung mit einer Epoxidgruppenfunktionalität von mindestens zwei mit aromatischer und/oder (cyclo)aliphatischer Struktur,
- b) mindestens eine Aminverbindung mit einer Aminfunktionalität von mindestens zwei mit aromatischer und/oder (cyclo)aliphatischer Struktur,
- c) gegebenenfalls eine monofunktionelle Epoxidverbindung mit einer zweiten, davon verschiedenen und radi-

kalisch polymerisierbaren Funktion,

d) 0,5-50 Gew.-%, bezogen auf a) + b) + c) + d), reaktive vernetzte Mikroteilchen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven vernetzten Mikroteilchen mindestens eine Epoxid-, Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridfunktion tragen.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen durch Polymerisation von:

i) 10-50 Mol-% Lauryl(meth)acrylat und/oder Tridecyl(meth)acrylat und/oder Octadecyl(meth)acrylat und/oder Docosyl(meth)acrylat und/oder Isobornyl(meth)acrylat und/oder Cardura-E10-(meth)acrylat,

ii) 10-70 Mol-% Butyl(meth)acrylat oder tert.-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und 2-(2-Ethoxy)ethoxyethyl(meth)acrylat,

iii) 5-30 Mol-%:

– Glycidylmethacrylat und/oder mindestens eines (Meth)acrylats mit mindestens einer von Dicyclopentadien oder Vinylbornen oder Cyclohexen und/oder alkoxylierten Glycidylether(meth)acrylaten abgeleiteten Epoxidfunktion zum Erhalt mindestens einer Epoxidfunktion,

– (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäure oder Fumarsäure oder Itaconsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, zum Erhalt mindestens einer Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridfunktion,

iv) 2-10 Mol-% Hexandioldi(meth)acrylat und/oder Neopentylglykoldi(meth)acrylat und/oder Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, wobei die Anteile der Komponenten so gewählt sind, daß die Summe der Molprozentanteile i) + ii) + iii) + iv) gleich 100 ist, erhältlich sind.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Ausgangsfunktionen in einem zweiten Schritt teilweise zu einer zweiten reaktiven Funktion modifiziert werden gemäß:

– Epoxidfunktionen: durch Reaktion mit (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäure oder Fumarsäure oder Itaconsäure,

– Säurefunktionen (Carboxyfunktionen) und/oder Anhydridfunktionen: durch Reaktion mit Glycidylmethacrylat oder Vinylalkohol oder Allylalkohol oder einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den reaktiven Funktionen der Mikroteilchen um Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydridfunktionen in Gegenwart von (Meth)acrylat- und/oder Allyl- und/oder Vinylfunktionen handelt.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die hitzehärtbare Zusammensetzung:

a) mindestens einen ungesättigten Polyester und/oder mindestens einen durch ein Polyisocyanat modifizierten ungesättigten Polyester und/oder mindestens einen Vinylester,

b) mindestens ein copolymerisierbares Comonomer mit mindestens einer α,β -ethylenischen Ungesättigtheit, ausgewählt unter aromatischen Vinylmonomeren und/oder (Meth)acrylmonomeren und/oder Allylmonomeren,

c) gegebenenfalls mindestens ein zweites Monomer mit mindestens zwei reaktiven Funktionen, von denen eine radikalisch und die andere durch eine Kondensationsreaktion polymerisierbar ist,

d) 0,5-50 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% reaktive vernetzte Mikroteilchen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen mindestens eine (Meth)acrylat- oder saure Maleatfunktion tragen.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroteilchen durch einen ersten Schritt der Polymerisation von

i) 10-40 Mol-% Cardura-E10-(meth)acrylat,

ii) 10-75 Mol-% Butyl(meth)acrylat und/oder tert.-Butyl(meth)acrylat und/oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder 2-(2-Ethoxy)ethoxyethyl(meth)acrylat und Styrol, wobei das Molverhältnis von Styrol zu (Meth)acrylmonomeren von 0 bis 0,2 variiert,

iii) 5-40 Mol-% Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Maleinsäureanhydrid oder (Meth)acrylsäure oder Glycidylmethacrylat,

iv) 2 bis 10 Mol-% Hexandiol(meth)acrylat und/oder Propylenglykol (meth) acrylat und/oder Neopentylglykol(meth)acrylat und/oder Trimethylolpropan(meth)acrylat,

wobei die Summe der Molprozentanteile aller dieser Bestandteile i) + ii) + iii) + iv) gleich 100 ist, gefolgt von

einem zweiten Schritt der zumindest teilweisen chemischen Modifizierung der reaktiven Ausgangsfunktionen gemäß:

- Hydroxyausgangsfunktionen zu sauren Maleaten durch Reaktion mit Maleinsäureanhydrid und/oder zu (Meth)acrylaten durch Reaktion mit (Meth)acrylsäure,
- Epoxidausgangsfunktionen zu (Meth)acrylaten durch Reaktion mit (Meth)acrylsäure,
- Säurefunktionen zu Methacrylat durch Reaktion mit Glycidylmethacrylat,
- Anhydridfunktionen zu (Meth)acrylaten und verbleibenden Säuren durch Reaktion mit einem Hydroxyethyl- oder Hydroxypropyl (meth) acrylat oder mit Glycidylmethacrylat erhältlich sind.

17. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 als Beschichtungen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Beschichtungen um Schutzbeschichtungen für elektrische oder elektronische Bauteile, Teile oder Vorrichtungen handelt.

19. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Formteilen und Verbundwerkstoffteilen.

20. Duroplastische Matrices, erhalten aus den hitzehärtbaren Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16.

21. Schutzbeschichtungen, Formteile oder Verbundwerkstoffteile, erhalten aus den hitzehärtbaren Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

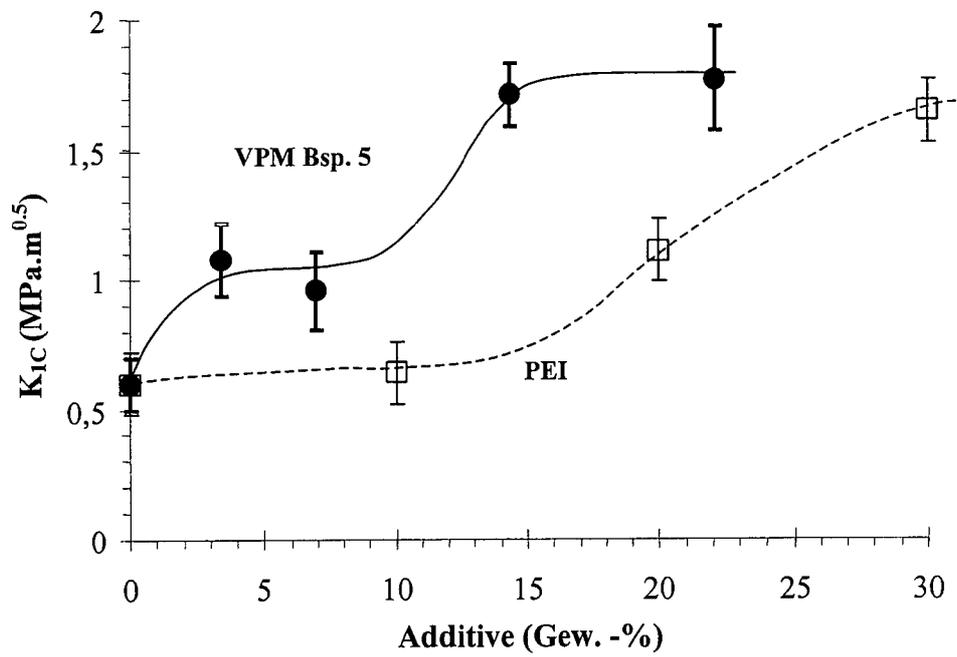


FIG. 1