



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 553 A1

4(51) C 08 L 63/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L / 280 087 6

(22) 29.08.85

(44) 05.11.86

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Seidel, Wolfhart, Dr. Dipl.-Chem.; Schillgalies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Reinhardt, Jutta; Müller, Martin, Dipl.-Ing.; Sierk, Uwe, Dipl.-Chem.; Martin, Michael, Dr. Dipl.-Chem.; Treske, Alf, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung optisch transparenter Verkappungsmassen

(57) Die Verkappungsmassen werden zum Verguß von optoelektronischen Bauelementen eingesetzt. Sie werden durch Vermischen einer Epoxidharzkomponente und einer Härterkomponente hergestellt und bei erhöhter Temperatur ausgehärtet. Als Harzkomponente wird ein Bisphenolglycidether oder eine Abmischung anderer epoxygruppenhaltiger Verbindungen verwendet, und die Härterkomponente wird aus einem oder mehreren Polycarbonsäureanhydriden, einem oder mehreren Polyalkoholen, wobei die Anhydride im Überschuß verwendet werden, und einem Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex durch deren Umsetzung bei 323 bis 363 K hergestellt.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 553 A1

4(51) C 08 L 63/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 L / 280 087 6	(22)	29.08.85	(44)	05.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD
(72)	Seidel, Wolfhart, Dr. Dipl.-Chem.; Schillgalies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Reinhardt, Jutta; Müller, Martin, Dipl.-Ing.; Sierk, Uwe, Dipl.-Chem.; Martin, Michael, Dr. Dipl.-Chem.; Treske, Alf, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung optisch transparenter Verkappungsmassen

(57) Die Verkappungsmassen werden zum Verguß von optoelektronischen Bauelementen eingesetzt. Sie werden durch Vermischen einer Epoxidharzkomponente und einer Härterkomponente hergestellt und bei erhöhter Temperatur ausgehärtet. Als Harzkomponente wird ein Bisphenolglycidether oder eine Abmischung anderer epoxygruppenhaltiger Verbindungen verwendet, und die Härterkomponente wird aus einem oder mehreren Polycarbonsäureanhydriden, einem oder mehreren Polyalkoholen, wobei die Anhydride im Überschuß verwendet werden, und einem Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex durch deren Umsetzung bei 323 bis 363 K hergestellt.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Zur PS Nr. 240.553.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung optisch transparenter Verkappungsmassen, die aus einer oder mehreren Verbindungen mit mindestens einer Epoxidgruppe, Polycarbonsäureanhydriden und Hilfs- und Zusatzstoffen bestehen und deren Harz- und Härter-Komponenten vor der Aushärtung bei 393 bis 423 K bei Temperaturen unter 323 K gemischt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Harzkomponente verwendet, die aus einem Bisphenolglycidether besteht oder die durch Abmischen bei 323 bis 363 K aus aromatischen Diglycidethern, aliphatischen Glycidethern, cycloaliphatischen Polyepoxiden und/oder Polyglycidestern hergestellt wird, und eine Härterkomponente aus einem oder mehreren Polycarbonsäureanhydriden, die im Überschuß angewendet werden, einem oder mehreren Polyalkoholen und einem Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex, die durch deren Umsetzung bei 323 bis 363 K hergestellt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harzkomponente aus dem Diglycidether des 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 170 bis 200 (Diandiglycidether) besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Harzkomponente durch Mischen von 10 bis 90 Gew.-% Diandiglycidether und 90 bis 10 Gew.-% 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)-cyclohexancarboxylat hergestellt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Härterkomponente durch Umsetzung unter Inertgasatmosphäre bei 323 bis 363 K aus

85 bis 95	Gew.-% Polycarbonsäureanhydrid, vorzugsweise Hexanhydrophthalsäureanhydrid, Methylhexanhydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid oder Mischungen derselben,
0,5 bis 5	Gew.-% eines Polyalkohols, vorzugsweise Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Hexantriol, Glycerol, Diethylenglykol, Propandiol, Glycerol, Diethylenglykol, Propandiol, 3-Methylpentandiol-1,5 oder Mischungen derselben,
4,5 bis 10	Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplexes, vorzugsweise aus Zink-2-ethylhexanoat und Triphenylphosphit oder Diphenyldexylphosphit, hergestellt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex durch Auflösen von Zinkoxid in 2-Ethylhexansäure, Abtreiben des Reaktionswassers im Vakuum und anschließender Umsetzung mit Triphenylphosphit und/oder Diphenyldexylphosphit gewonnen wird.
6. Verfahren nach Punkt 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangsstoffe Zinkoxid, 2-Ethylhexansäure und Phosphit im Molverhältnis 1:2:1 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor der Aushärtung die Harz- und die Härterkomponente im Gewichtsverhältnis von 100:80–110, vorzugsweise 100:100, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Hilfsstoffe wie Farbstoffe, optischer Aufheller, lichtstreuender Füllstoffe, Entschäumer usw. bei Raumtemperatur oder bis maximal 323 K intensiv gemischt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung optisch transparenter Verkappungsmassen auf der Basis von Epoxidharzen und Polycarbonsäureanhydriden zum Verguß von optoelektronischen Bauelementen wie Lumineszenzdioden, -displays, Phototransistoren, Photodioden und optoelektronischen Kopplern.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Zum Verguß optoelektronischer Bauelemente sind Zweikomponentensysteme aus cycloaliphatischen (DE-OS 2642465) bzw. flüssigen aromatischen Epoxidharzen (DE-OS 30 16 103) mit Polycarbonsäureanhydriden als Härter bekannt. Dabei werden in die Härterkomponente zum Erzielen einer guten Verarbeitbarkeit sowie bestimmter Formstoffeigenschaften wie hohe Transparenzstabilität, als Zusatzstoffe Zinkoctoat, niedermolekulare saure Polycarbonsäureester und gegebenenfalls organische Phosphite als Antioxydantien eingearbeitet. Zur Vermeidung von Trübungen durch die Zinkverbindung kann das Zink auch in Form eines Mischcarboxylats aus 2-Ethylhexansäure und Dicarbonsäure bzw. vorzugsweise Dicarbonsäuremonoester eingesetzt werden (DD-PS 211 120). In der DE-OS 30 16 103 wird zur Herstellung der Gießharze vorgeschlagen, zu einem Vorgemisch aus Zinkoctoat und einem niedermolekularen sauren Ester Carbonsäureanhydrid und gegebenenfalls ein organisches Phosphit zuzumischen und diese Mischung zu aromatischen Diglycidethern zuzugeben. Diese Verfahrensweisen verfolgen das Ziel, das sehr hochviskose Zinkoctoat in eine flüssige und im Polycarbonsäureanhydrid lösliche Form zu überführen. Sie haben aber den Nachteil, daß solche Mengen saure Ester, zum Beispiel aus Hexahydrophthalsäure und Äthanol oder Athandiol, verwendet werden müssen, daß die Eigenschaften der Reaktionsharzmasse und der Formstoffe negativ beeinflußt werden. Die Verarbeitungsdauer sinkt auf eine Zeit unter 6 Stunden infolge eines schnellen Anstiegs der Verarbeitungviskosität auf Werte über $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei 298 K. Die thermomechanischen Eigenschaften, die Lösungsmittelbeständigkeit und Wasseraufnahme erreichen solche Werte, die eine Eignung der Verkappungsmasse für bis 373 K und in feuchter Atmosphäre belastbare Bauelemente ausschließen. Ein anderer Nachteil, insbesondere der Verfahrensweise nach der DD-PS 211 120, ist das schnelle Freiwerden der Reaktionswärme bei der Härtung oberhalb 393 K, so daß es zu örtlichen Überhitzungen, Auftreten von mechanischen Spannungen, Mikrorissen und Verfärbungen kommt. Den gleichen Nachteil haben auch solche Reaktionsharzmassen, bei denen als Beschleuniger tertiäre Amine und Phosphine und quarternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze eingesetzt werden, wie zum Beispiel in der GB-PS 2090257. Man hilft sich hierbei mit einer langsamen Härtung durch stufenweise Temperatursteigerung, was aber in der Praxis sehr unökonomisch ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung eines optisch transparenten Gießharzes für Verkappungsmassen optoelektrischer Bauelemente auf der Basis von Epoxidharzen und Polycarbonsäureanhydriden als Härter.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, optisch transparente Verkappungsmassen auf der Basis von Epoxidharzen und Polycarbonsäureanhydriden als Härter zu entwickeln, deren Bestandteile leicht zu einem homogenen stabilen Zweikomponentensystem bei Temperaturen unter 323 K mischbar sind, die eine gute Verarbeitbarkeit besitzen und nach Aushärtung bei 393 bis 423 K Endprodukte mit ausgezeichneten termomechanischen und optischen Eigenschaften ergeben. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man eine Harzkomponente verwendet, die aus einem Bisphenolglycidether besteht oder die durch Abmischen bei 323 bis 363 K aus aromatischen Diglycidethern, aliphatischen Glycidethern, cycloaliphatischen Polyepoxiden und/oder Polyglycidestern hergestellt wird, und eine Härterkomponente aus einem oder mehreren Polycarbonsäureanhydriden, die im Überschuß angewendet werden, einem oder mehreren Polyalkoholen und einem Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex durch deren Umsetzung bei 323 bis 363 K herstellt. Als Harzkomponente verwendet man vorzugsweise den Diglycidether des 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 170 bis 200 oder man mischt 10 bis 90 Gew.-% Diandiglycidether und 90 bis 10 Gew.-% 3,4-Epoxycyclohexylmethyl(3,4-epoxi)-cyclohexancarboxylat.

Die Härterkomponente wird vorzugsweise durch Umsetzung von 85 bis 95 Gew.-% Polycarbonsäureanhydrid, vorzugsweise Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid oder Mischungen derselben,

0,5 bis 5 Gew.-% eines Polyalkohols, vorzugsweise Ethylenglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Hexantriol, Glycerol, Diäthylenglycol, Propandiol, 3-Methylpentan-1,5 oder Mischungen derselben,

4,5 bis 10 Gew.-% eines Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplexes, der bei Raumtemperatur flüssig ist, vorzugsweise aus Zink-2-ethylhexanoat und Triphenylphosphit oder Diphenyldecylphosphit.

unter Inertgasatmosphäre bei 323 bis 363 K hergestellt.

Die Komponenten werden vor der Verarbeitung bei Temperaturen zwischen 293 und 323 K gemischt und bei Temperaturen über 393 K in wenigen Minuten bis maximal 2 Stunden in der Form gehärtet. Zur Erzielung der maximalen Festigkeitseigenschaften genügt eine Nachhärtung von 2 Stunden bei 423 K.

Der Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex wird aus Zinkoxid, Carbonsäure, vorzugsweise 2-Ethylhexansäure, und einem organischen Phosphit, vorzugsweise Triphenylphosphit oder Diphenyldecylphosphit, im Molverhältnis 1 zu 1,5 bis 2,5 zu 0,5 bis 2, vorzugsweise 1 zu 2 zu 1, durch Auflösen des Zinkoxids in der Carbonsäure bei 353 bis 393 K, Abtreiben des Reaktionswassers im Vakuum und anschließende Umsetzung des Reaktionsproduktes mit dem Phosphit gewonnen. Der entstehende Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex ist eine leicht braun-violett gefärbte Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 0,5 Pa · s. Bei der Verwendung dieser Verbindung als Beschleuniger im Epoxidharz-Polycarbonsäureanhydrid-System wurde gefunden, daß keine Verfärbungen und mechanische Spannungen infolge örtlicher Überhitzungen auftreten, so daß die mit diesen Gießharzen verkappten Bauelementen überlegene Zuverlässigkeitseigenschaften bei Temperaturlagerung, Klimatest usw. besitzen. Offensichtlich weist die erfindungsgemäß hergestellte Komplexverbindung in ihrer Kombination von Härtungsbeschleuniger, Inhibitor und Antioxydans besonders gute Eigenschaften zur Steuerung der Epoxid-Anhydrid-Reaktion auf.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Herstellung des Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplexes (alle Angaben in Masseteilen)

Zinkoxid (81,3 Masseteile) und 2-Ethylhexansäure (288 Masseteile) werden 1 Stunde bei 373 K gerührt, bis sich das Zinkoxid umgesetzt hat. Nach dem vollständigen Abtreiben des Reaktionswassers im Vakuum wird unter Rühren Diphenyldecylphosphit (374 Masseteile) zugegeben. Das Produkt kann gegebenenfalls filtriert werden und besitzt folgende Eigenschaften:

Viskosität bei 298 K	(Pa.s)	0,5
Dichte bei 298 K	(g/cm ³)	1,068
Zinkgehalt	(Gew.-%)	9,0
Aussehen		klar, leicht braun-violett

Beispiel 2

Eine optische transparente Verkappungsmasse wird hergestellt aus

Harzkomponente:

Diandiglycidether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175 und einer Jodfarbzahl von 1

Härterkomponente:

Hexahydrophthalsäureanhydrid 91 Masseteile

Ethylenglykol 1 Masseteil

Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex nach Beispiel 1 8 Masseteile

Das Herstellen der Härterkomponente erfolgt durch einstündiges Rühren bei 343 K unter Stickstoff.

Die Reaktionsharzmasse wird durch Mischen von 100 Masseteilen der Harzkomponente mit 100 Masseteilen der Härterkomponente bei Raumtemperatur erhalten. Die Härtung erfolgte in 2 Stunden bei 398 K und 2 Stunden bei 423 K. Die Kenndaten der Reaktionsharzmasse und des daraus hergestellten Reaktionsharzformstoffes sind für alle Beispiele in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 3

Harzkomponente:

Diandiglycidether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175 67,0 Masseteile

3,4-Epoxidcyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)-cyclohexancarboxylat mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 140 33,0 Masseteile

Härterkomponente:

Hexahydrophthalsäureanhydrid 44,0 Masseteile

Methylhexahydrophthalsäureanhydrid 44,0 Masseteile

Trimethylolpropan 4,0 Masseteile

Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex nach Beispiel 1 8,0 Masseteile

Das Herstellen der Harzkomponente erfolgt durch einstündiges Rühren bei 343 K, das Herstellen der Härterkomponente durch zweistündiges Rühren bei 353 K unter Stickstoff. Die Reaktionsharzmasse wird durch Mischen von 100 Masseteilen der Harzkomponente mit 100 Masseteilen der Härterkomponente bei Raumtemperatur erhalten. Die Härtung erfolgt in 2 Stunden bei 398 K und 2 Stunden bei 423 K.

Beispiel 4

Harzkomponente

Diglycidether von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175 50,0 Masseteile

Diglycidether von Bisphenol F mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 161 50,0 Masseteile

Härterkomponente:

Hexahydrophthalsäureanhydrid 90,0 Masseteile

Ethylenglykol 2,0 Masseteile

Zink-Carboxylat-Phosphit-Komplex aus Zinkisodekanoat und Triphenylphosphit, analog Beispiel 1 hergestellt 8,0 Masseteile

Die Herstellung und Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 3.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel aus DD-PS 211 120)

Harzkomponente

3,4-Epoxycyclohexylmethyl-(3,4-epoxi)-cyclohexancarboxylat mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 140 20,0 Masseteile

Diandiglycidether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175 80,0 Masseteile

Härterkomponente

Hexahydrophthalsäureanhydrid 85,9 Masseteile

Diphenyldekyolphosphit 5,4

Zinkcarboxylat mit einem Zinkgehalt von 19,0 Ma.-% auf der Basis von Ethylhexansäure und Ethylenglykolmonohexahydrophthalsäureester im Molverhältnis von 1:1 8,7 Masseteile.

Die Reaktionsharzmasse wird durch Mischen von 100 Masseteilen der Harzkomponente mit 102,5 Masseteilen der Härterkomponente bei Raumtemperatur erhalten. Die Härtung erfolgte in 2 Stunden bei 373 K und 8 Stunden bei 393 K. Wenn die Härtung analog den Beispielen 2 bis 4 bei 398 K begonnen wird, entsteht selbst bei einer Reaktionsharzmasse von 4 g ein rissiger und stellenweise braun gefärbter Formstoff.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel nach Stand der Technik)

Harzkomponente

Diandiglycidether mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 175

Härterkomponente

Saurer Ester aus Ethylenglykol und Hexahydrophthalsäure im Molverhältnis 1:2 15 Masseteile

Zinkoctoat 6 Masseteile

Diphenyldekyolphosphit 7 Masseteile

Hexahydrophthalsäureanhydrid 72 Masseteile

Die Härterkomponente wird durch Mischen der Bestandteile bei 333 K bereitet. Die Reaktionsharzmasse wird durch Mischen von je 100 Masseteilen der Komponenten bei Raumtemperatur erhalten. Die Härtung erfolgte wie im Beispiel 2.

Tabelle 1 Kenndaten der Reaktionsharzmasse und Reaktionsharzformstoffe

Beispiele	2	3	4	5	6
Reaktionsharzmasse					
Verarbeitungsdauer (Stunden)	24	24	24	16	16
Verarbeitungsviskosität (Pa.s)	0,7	0,8	0,6	1,1	1,5
Gelierzzeit (min)					
bei 398 K	9:20	6:10	8:30	11:50	8:10
bei 423 K	5:35	2:05	4:20	-	2:05

Beispiele	2	3	4	5	6
Temperaturmaximum bei 20 g Masse und 398 K Umgebungstemperatur (K)	418	423	419	453	445
Reaktionsharzformstoff					
Glastemperatur (K)	389	389	390	378	373
Wärmeformbeständigkeit nach Martens (K)	378	382	379	365	355
Wasseraufnahme nach 4 Tagen bei 296 K (%)	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5
Transparenz bei d = 4 mm und = 560 nm (%)	94	93	92	90	90
= 450 nm (%)	90	90	89	70	71
Transparenz bei 560 nm nach 3 000 Stunden Alterung bei 358 K (%)	93	93	91	88	88