

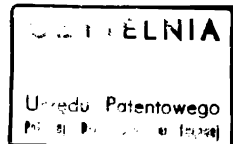
**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

133 802



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 07 01 (P. 237219)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 01 02

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 31

Int. Cl.³ C08G 59/56

Twórcy wynalazku: Gabriel Rokicki, Jędrzej Kiełkiewicz, Antoni Kozłowski,
Zbigniew Muszyński, Marta Żdżarska

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

PRZECZYSTA KOMPOZYCJA EPOKSYDOWA

Przedmiotem wynalazku jest przezroczysta kompozycja epoksydowa przeznaczona do zalewania i hermetyzacji elementów i podzespołów stosowanych do celów optycznych i elektronicznych a zwłaszcza optoelektronicznych.

Kompozycję taką powinna cechować doskonała przezroczystość, dobra przyczepność do podłoża, dobra wytrzymałość cieplna i mechaniczna w szerokim zakresie temperatur oraz dobre własności dielektryczne. Niezbędna jest również zdolność barwienia takiej kompozycji w stopniu zapewniającym uzyskanie pożądanego zabarwienia, a także możliwość wprowadzania dodatków powodujących rozproszenie światła w określonym stopniu. Ponadto kompozycja taka powinna charakteryzować się odpowiednimi własnościami przetwórczymi, to jest długim czasem życia i odpowiednią lepkością umożliwiającą prowadzenie procesu zalewania w temperaturze pokojowej oraz stosunkowo niską temperaturą utwardzania nie powodującą żółknięcia kompozycji.

Znane są kompozycje do zalewania i hermetyzacji otrzymane z ciekłych dianowych żywic epoksydowych i poliamin alifatycznych oraz kompozycje otrzymane z dianowych lub cykloalifatycznych żywic epoksydowych i bezwodników kwasu maleinowego, o-ftalowego, czterowodoroftalowego lub metyloendometylenoczworowodoroftalowego lub ich mieszanin. Znane są również kompozycje do zalewania i hermetyzacji otrzymane z dianowych żywic epoksydowych i bezwodnika sześciowodoroftalowego z udziałem przyspieszaczy aminowych o możliwie wysokiej temperaturze wrzenia i małej lotności.

Kompozycje takie nie nadają się jednak do zalewania i hermetyzacji elementów i podzespołów stosowanych do celów optycznych i optoelektronicznych. Kompozycje epoksydowe zawierające poliaminy alifatyczne odznaczają się krótkim czasem życia i wysoką lepkością, wykazują powierzchniowe zmętnienia podczas utwardzania, a ponadto żółkną w trakcie dotwardzania w podwyższonej temperaturze.

Inne niekorzystne cechy posiadają kompozycje złożone z żywic epoksydowych i bezwodników kwasu maleinowego i o-ftalowego. Utwardzanie takich żywic jest połączone ze znacznym efektem egzotermicznym powodującym powstawanie naprężeń prowadzących do pęknięcia uzyskanych odlewów po ochłodzeniu do niskiej temperatury. Ponadto wymienione bezwodniki sublimują w trakcie przetwórstwa kompozycji powodując pogorszenie właściwości użytkowych otrzymywanych elementów, a także pogorszenie warunków zdrowotnych obsługi. Kompozycje epoksydowe zawierające bezwodnik sześciowodoroftalowy pomimo zniko-

meo efektu egzotermicznego w trakcie utwardzania oraz dobrej przyczepności do podłoża nie mogą być stosowane do otrzymywania przezroczystych materiałów do zalewania, ponieważ wymagają prowadzenia procesu utwardzania w temperaturze 130–150°C z późniejszym kilkugodzinnym dotwardzeniem w temperaturze 180°C. Dodatek przyspieszaczy aminowych, z których najczęściej stosuje się 2,4,6-trój/dwuetyloaminometylo/ftalan powoduje jedynie nieznaczny wzrost reaktywności bezwodnika, z czym wiąże się konieczność utwardzania kompozycji w wysokiej temperaturze. Powoduje to z kolei zwiększenie całej kompozycji połączone ze spadkiem jej przezroczystości. Ponadto otrzymane kompozycje są kruche i łatwo pękają w obniżonej temperaturze. Dodatkową wadą bezwodnika sześciowodoroftalowego jako utwardzacza jest jego krystaliczna postać, co utrudnia proces przygotowania kompozycji do zalewania.

Przezroczysta kompozycja epoksydowa według wynalazku złożona jest z dianowej żywicy epoksydowej i utwardzacza oraz ewentualnie barwników, inhibitorów hydrolizy, środków rozpraszających światło i antyutleniaczy, a jako utwardzacz zawiera kompozycję estrowo-bezwodnikową stanowiącą produkt reakcji 100 części wagowych bezwodnika czterowodoroftalowego, sześciowodoroftalowego lub metyloendometylenoczworowodoroftalowego lub ich mieszaniny, 5–50 części wagowych glikolu o wzorze ogólnym $H(OR)_n-OH$, w którym R oznacza grupę etylenową, propylenową, butylenową, neopentylenową lub heksylenową, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 20 oraz 1–20 części wagowych alkoholu alifatycznego zawierającego 6–12 atomów węgla, prowadzonej w temperaturze 40–150°C z dodatkiem przyspieszaczy utwardzania takich jak trzeciorzędowe aminy alifatyczne i/lub alifatyczno-aromatyczne, fosfiny lub imidazole w ilości 0,01–5,0 części wagowych na 100 części wagowych kompozycji estrowo-bezwodnikowej. Przyspieszczaczem utwardzania korzystnie jest benzylodwumetyloamina, N,N-dwumetyloanilina, N,N-dwumetyloanilina, trójfenylofosfina, 2-fenyloimidazol lub 2-etylo-4-metyloimidazol. Po zmieszaniu wszystkich składników kompozycję utwardza się w temperaturze 50–150°C w czasie co najmniej jednej godziny.

Kompozycja według wynalazku ma dobre własności przetwórcze i długi czas życia w temperaturze pokojowej przekraczający 8 godzin, niewielką lepkość w warunkach zalewania oraz stosunkowo krótki czas żelowania i utwardzania. Ponadto kompozycje te mogą być barwione za pomocą barwników i pigmentów. Utwardzone kompozycje są przezroczyste, wykazują przepuszczalność światła powyżej 85%, mają bardzo dobrą przyczepność do podłoża oraz są odporne na cykliczne zmiany temperatury w zakresie od -70°C do 120°C. Ponadto kompozycje te mają dobre własności mechaniczne i elektryczne.

Opisane powyżej własności przetwórcze i użytkowe preferują stosowanie kompozycji epoksydowych według wynalazku do zalewania i hermetyzacji elementów elektronicznych i optoelektronicznych, a także do wykonywania soczewek i szkielec optycznych. Kompozycje takie można również stosować do zalewania i hermetyzacji preparatów biologicznych oraz do wykonywania elementów zdobniczych.

Przedmiot wynalazku ilustrują przykłady wykonania:

P r z y k ł a d I: Sporządzono kompozycję przez zmieszanie 100 g dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,52 gramorównoważników/100 g, 100 g utwardzacza estrowo-bezwodnikowego stanowiącego produkt reakcji 72 g bezwodnika sześciowodoroftalowego, 24 g glikolu polioksypropylenowego o średniej masie cząsteczkowej 400 i 4 g alkoholu 2-etyloheksylowego prowadzonej w temperaturze 110°C przez 3 godziny i 1,25 g benzylodwumetyloaminy jako przyspieszacza. Mieszaninę po odpowietrzeniu naniesiono na diody elektroluminescencyjne i utwardzono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Otrzymane odlewy wykazują bardzo dobrą przezroczystość przepuszczając 90% światła widzialnego, dobrą przyczepność do podłoża metalowego oraz są odporne na cykliczne zmiany temperatury w zakresie od -70°C do 130°C. Wytrzymałość dielektryczna utwardzonej kompozycji wynosi 17,0 kV/mm a stała dielektryczna -3,5 przy 10⁶ Hz.

P r z y k ł a d II: Sporządzono kompozycję przez zmieszanie 100 g dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,56 gramorównoważników/100 g, 100 g utwardzacza estrowo-bezwodnikowego stanowiącego produkt reakcji 55 g bezwodnika sześciowodoroftalowego, 15 g bezwodnika czterowodoroftalowego, 10 g bezwodnika metyloendometylenoczworowodoroftalowego, 18 g glikolu polioksyetylenowego o średniej masie cząsteczkowej 200 i 2 g alkoholu decylowego, prowadzonej w tempera-

turze 80°C przez 2 godziny i 1 g N,N-dwumetyloaniliny oraz 0,1 g żółcieni pigmentowej i 1,0 g 2,6-dwutert-butylo-p-krezolu jako antyutleniacza. Po odpowietrzeniu kompozycję naniesiono na elementy optoelektroniczne i utwardzono w temperaturze 110°C przez 12 godzin. Uformowane zalewy cechuje bardzo dobra przyczepność światła w zakresie widma bliskiej podczerwieni wynosząca 75%, doskonała przyczepność do podłoża oraz odporność na szoki temperaturowe w zakresie temperatur od -55°C do 90°C.

P r z y k ł a d III: Sporządzono kompozycję przez zmieszanie 100 g dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,54 gramorównoważników/100 g, 110 g utwardzacza estrowo-bezwodnikowego stanowiącego produkt reakcji 70 g bezwodnika czterowodoroftalowego, 5 g butanodiolu-1,4 i 10 g alkoholu heksylowego prowadzonej w temperaturze 110°C przez 2 godziny oraz 0,3 g trójfenylofosfiny i 0,5 g dwizopropylkarbodiimidu jako inhibitora hydrolizy. Po utwardzeniu otrzymano zalewę o własnościach podobnych w przykładzie I.

P r z y k ł a d IV: Sporządzono kompozycję przez zmieszanie 100 g dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,45 gramorównoważników/100 g, 90 g utwardzacza estrowo-bezwodnikowego stanowiącego produkt reakcji 72 g bezwodnika sześciowodoroftalowego, 22 g glikolu polioksypropylenowego o średniej masie cząsteczkowej 66 i 6 g alkoholu dodecylowego prowadzonej w temperaturze 140°C przez 0,5 godziny oraz 0,3 g 2-fenylimidazolu i 2,0 g fosforynu trójfenyłu jako antyutleniacza. Po odpowietrzeniu z kompozycji uformowano soczewki optyczne w formach z kauczuku silikonowego metodą odlewania. Po utwardzeniu w temperaturze 80°C przez 24 godziny otrzymano bezbarwne soczewki o doskonałej przepuszczalności światła widzialnego.

P r z y k ł a d V: Sporządzono kompozycję przez zmieszanie 100 g dianowej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,50 gramorównoważników/100 g i 95 g utwardzacza estrowo-bezwodnikowego stanowiącego produkt reakcji 70 g bezwodnika sześciowodoroftalowego, 10 g bezwodnika czterowodoroftalowego, 15 g glikolu heksylowego i 10 g alkoholu izooktylowego prowadzonej w temperaturze 80°C przez 1,5 godziny oraz 2 g N,N-dwumetyloaniliny jako przyspieszacza. Kompozycję po odpowietrzeniu nanoszono na elementy optoelektroniczne i utwardzono. Uformowane zalewy cechowała bardzo dobra przepuszczalność światła, doskonała przyczepność do podłoża i odporność na cykliczne zmiany temperatury w zakresie -55°C do 90°C.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Przezroczysta kompozycja epoksydowa złożona z dianowej żywicy epoksydowej i utwardzacza oraz ewentualnie barwników, inhibitorów hydrolizy, środków rozpraszających światło i antyutleniaczy, z n a m i e n n a t y m, że jako utwardzacz zawiera kompozycję estrowo-bezwodnikową stanowiącą produkt reakcji 100 części wagowych bezwodnika czterowodoroftalowego lub sześciowodoroftalowego lub metyloendometylenoczworowodoroftalowego lub ich mieszaniny, 5-50 części wagowych glikolu o wzorze ogólnym $H(OR)_n-OH$, w którym R oznacza grupę etylenową, propylenową, butylenową, neopentylenową lub heksylenową, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 20 oraz 1-20 części wagowych alkoholu alifatycznego zawierającego 6-12 atomów węgla, prowadzonej w temperaturze 40-150°C, z dodatkiem przyspieszaczy utwardzania takich jak trzeciorzędowe aminy alifatyczne i/lub alifatyczno-aromatyczne fosfiny lub imidazole w ilości 0,01-5,0 części na 100 części wagowych kompozycji estrowo-bezwodnikowej.

2. Kompozycja według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako przyspieszacz utwardzania zawiera benzyldwumetyloaminę, N,N-dwumetyloanilinę, N,N-dwumetyloanilinę, trójfenylofosfinę, 2-fenylimidazol lub 2-etylo-4-metyloimidazol.