

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 3/10 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710056080.2

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564473C

[22] 申请日 2007. 9. 18

[21] 申请号 200710056080. 2

[73] 专利权人 长春工业大学

地址 130012 吉林省长春市延安大街 17 号

[72] 发明人 张 龙 李树岗 李延军

[56] 参考文献

US6486254B1 2002. 11. 26

CN1583928A 2005. 2. 23

EP0573016A1 1993. 12. 8

CN1444626A 2003. 9. 24

US6197849B1 2001. 3. 6

CN1875056A 2006. 12. 6

聚氨酯和蒙脱土协同增韧增强环氧树脂.
贾庆明, 李金波, 徐长征, 朱杰武, 郑茂盛. 材料研究学报, 第 21 卷第 2 期. 2007

纳米插层聚氨酯改性环氧树脂性能研究.
申德妍, 刘伟区, 班文彬, 姚海松. 聚氨酯工业, 第 20 卷第 3 期. 2005

审查员 李燕芳

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种改性环氧树脂灌封料的制备方法

[57] 摘要

本发明是一种高性能的改性环氧树脂灌封料及其制备方法。该材料由 A 液与 B 液构成, A 液包括聚氨酯预聚体改性的环氧树脂、有机蒙脱土、填料、及其它助剂, B 液包括固化剂与促进剂。该灌封料具有低毒、浸润性好、填充量高, 其固化物具有低的线膨胀系数、良好的耐候性与韧性; 该灌封料制备工艺简单, 性能优异, 适用于工作温度范围较宽的电器元件的灌封。

1.一种改性环氧树脂灌封料，其特征是：本发明提供的一种改性环氧树脂灌封料的成分构成和配比如下：

该改性环氧树脂灌封料由A液与B液构成；所述的A液与B液的质量配比为：(70~90):100；所述的A液与B液要分别包装；

所述的A液为聚氨酯预聚体改性的环氧树脂、有机蒙脱土、填料、稀释剂、偶联剂和颜料组成，B液为固化剂与促进剂组成；

所述的A液的聚氨酯预聚体是由异氰酸酯与多元醇或端羟基聚丁二烯构成，其摩尔配比为： $-NCO:-OH=1.5\sim 3$ ；

所述的异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯或多亚甲基多苯基异氰酸酯；

多元醇是PEG2000、PPG1000、PPG2000或PTMEG2000；

所述的A液的环氧树脂为双酚A型环氧树脂E-51或E-44；

所述的A液的聚氨酯预聚体与环氧树脂的质量配比为：(5~40):100；

所述的A液的有机蒙脱土由表面活性剂与钠基蒙脱土构成，表面活性剂与钠基蒙脱土质量配比为：(10~40):100；所述的表面活性剂为：十二烷基伯胺、十六烷基伯胺、十六烷基季铵盐、十八烷基伯胺或十八烷基季铵盐；

所述的A液的有机蒙脱土与环氧树脂的质量配比为：(1~10):100；

所述的A液的填料为：熔融型石英粉、结晶型石英粉、活性硅微粉、碳酸钙、氧化铝或它们的混合物；填料细度为200~1000目；填料与环氧树脂的质量配比为：(100~450):100；

所述的A液的稀释剂为：聚丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、环氧丙烷丁基醚、环氧丙烷苯基醚、苄基缩水甘油醚或它们的混合物；稀释剂与环氧树脂的质量配比为：(5~40):100；

所述的A液的偶联剂为： γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷或它们的混合物；偶联剂与填料的质量配比为：(0.05~1.00):100；

所述的A液的颜料为高色素碳黑；颜料与填料的质量配比为：(0.3~0.5):100；

所述的 B 液的固化剂与促进剂质量配比为： $(0.2\sim 1) : 100$ ；

所述的 B 液的固化剂为液态甲基四氢邻苯二甲酸酐；

所述的 B 液的促进剂为：苄基二甲胺、氰基咪唑、2-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑或它们的混合物。

2.如权利要求 1 所述的一种改性环氧树脂灌封料的制备方法，其特征是，步骤和条件如下：

按配比量将异氰酸酯加入配有搅拌器、温度计、氮气保护管的四口反应器中，升温至 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，通氮气保护下，在搅拌条件下滴入多元醇或端羟基聚丁二烯，经 0.5h 滴加完毕，在温度 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 0.5~3h，随后向反应器中加入双酚 A 型环氧树脂，再在温度 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 0.5~3h，然后停止氮气保护，降温至 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，加入有机蒙脱土，在温度 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 0.5~3h，随后降温至 40°C ，再按配比量加入填料、偶联剂、稀释剂和颜料，混合均匀，出料，制得 A 液；

按配比量将固化剂与促进剂加入反应器中，搅拌均匀，制得 B 液；

由 A 液与 B 液构成改性环氧树脂灌封料；所述的 A 液与 B 液的质量比配比为： $(70\sim 90) : 100$ ；所述的 A 液与 B 液要分别包装。

一种改性环氧树脂灌封料的制备方法

技术领域

本发明属于新型高分子材料领域，特别是涉及一种改性环氧树脂灌封料的制备方法。

背景技术

环氧树脂由于具有良好的介电性能、力学性能、粘结性能、耐腐蚀性能及固化物收缩率低和线膨胀系数小等优点，在电器元件灌封领域得到广泛应用。目前国外环氧树脂种类齐全，一些特种环氧树脂如：联苯型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、萘环型环氧树脂等由于其良好的性能在灌封领域越来越得到重视，大多数这些特种环氧树脂力学性能与热学性能优异、黏度低、填充量大，在环氧灌封料中加入部分这些特种环氧树脂经填充大量填料后，其固化物耐开裂、耐候性良好、内应力低。而目前我国环氧树脂产业结构极不合理：普通双酚 A 型环氧树脂生产比例接近 95%，高性能特种环氧树脂只占 5%，而全球环氧树脂消费比例中，普通双酚 A 型环氧树脂约占 80%，其余 20% 为特种环氧树脂，这导致一方面低端市场供过于求，而高端市场供不应求。一些高性能的电工浇注专用环氧树脂、电子元器件灌封用环氧树脂等产品大量依赖进口。目前一些低性能的环氧树脂灌封料，国内生产厂家大多数采用双酚 A 型环氧树脂为基料，经添加端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)作或国内近年开发的“奇士”增韧剂增韧环氧树脂，再加入填料、固化剂及其它助剂混合而成。在室温静态环境、工作温度范围较窄、工作条件温和等条件下，此类环氧树脂灌封料基本能满足用户要求，而对于一些工作温度范围较宽（如工作温度宽-40~120℃）的灌封元件，固化物普遍存在韧性差、易开裂、耐候性差等不足。

随着电子电器工业的飞速发展，迫切需求一种以低端的双酚 A 型环氧树脂为基料，对其进行改性后得到高性能的环氧树脂灌封料，来满足电子电器等高性能环氧树脂灌封料的消费需求，这对于电子工业的发展具有重要的实际意义。

发明内容

为解决目前使用的环氧树脂灌封材料固化物的韧性差、易开裂的技术问题，本发明提供了一种改性环氧树脂灌封料及其制备方法。

本发明提供了一种改性环氧树脂灌封料的成分构成和配比如下：

该改性环氧树脂灌封料由 A 液与 B 液构成；所述的 A 液与 B 液的质量配比为：(70~90):100；所述的 A 液与 B 液要分别包装和放置；

所述的 A 液为聚氨酯预聚体改性的环氧树脂、有机蒙脱土、填料、稀释剂、偶联剂和颜料组成，B 液为固化剂与促进剂组成；

所述的 A 液的聚氨酯预聚体是由异氰酸酯与多元醇或端羟基聚丁二烯构成，其摩尔配比为： $-NCO:-OH=1.5\sim 3$ ；

所述的异氰酸酯是二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)或多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)；

多元醇是 PEG2000、PPG1000、PPG2000 或 PTMEG2000；

所述的 A 液的环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂 E-51 或 E-44；

所述的 A 液的聚氨酯预聚体与环氧树脂的质量配比为：(5~40):100；

所述的 A 液的有机蒙脱土由表面活性剂与钠基蒙脱土构成，表面活性剂与钠基蒙脱土质量配比为：(10~40):100；所述的表面活性剂为：十二烷基伯胺、十六烷基伯胺、十六烷基季铵盐、十八烷基伯胺或十八烷基季铵盐；

所述的 A 液的有机蒙脱土与环氧树脂的质量配比为：(1~10):100；

所述的 A 液的填料为：熔融型石英粉、结晶型石英粉、活性硅微粉、碳酸钙、氧化铝或它们的混合物；填料细度为 200~1000 目；填料与环氧树脂的质量配比为：(100~450):100；

所述的 A 液的稀释剂为：聚丙二醇二缩水甘油醚、1,4 丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、环氧丙烷丁基醚、环氧丙烷苯基醚、苄基缩水甘油醚或它们的混合物；稀释剂与环氧树脂的质量配比为：(5~40):100；

所述的 A 液的偶联剂为： γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)或它们的混合物；偶联剂与填料的质量配比为：(0.05~1.00):100；

所述的 A 液的颜料为高色素碳黑；颜料与填料的质量配比为： $(0.3\sim 0.5):100$ ；

所述的 B 液的固化剂与促进剂质量配比为： $(0.2\sim 1):100$ ；

所述的 B 液的固化剂为液态甲基四氢邻苯二甲酸酐；

所述的 B 液的促进剂为：苄基二甲胺、氰基咪唑、2-甲基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑或它们的混合物。

本发明所提供的一种改性环氧树脂灌封料的制备方法，其步骤和条件如下：

按配比量将异氰酸酯加入配有搅拌器、温度计、氮气保护管的四口反应器中，升温至 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，通氮气保护下，在搅拌条件下滴入多元醇或端羟基聚丁二烯，经 0.5h 滴加完毕，在温度 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 0.5~3h，随后向反应器中加入双酚 A 型环氧树脂，再在温度 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 0.5~3h，然后停止氮气保护，降温至 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，加入有机蒙脱土，在温度 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 0.5~3h，随后降温至 40°C ，再按配比量加入填料、偶联剂、稀释剂和颜料，混合均匀，出料，制得 A 液；

按配比量将固化剂与促进剂加入反应器中，搅拌均匀，制得 B 液。

由 A 液与 B 液构成改性环氧树脂灌封料；所述的 A 液与 B 液的质量比配比为： $(70\sim 90):100$ 。

所述的 A 液与 B 液要分别包装和放置。

本发明所提供的一种改性环氧树脂灌封料的使用方法，其步骤和条件如下：

- a. 将电器元件脱锈、洗净、烘干；
- b. 将 A 液加热至温度 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，真空脱泡 20~30min；
- c. 将 A 液与 B 液按质量配比为 $(70\sim 90):100$ 比例混合均匀，真空脱泡；
- d. 在 80°C 以上预热电器元件，然后将灌封料注入电器元件内，真空脱泡；
- e. 将电器元件进入固化程序，在 $85\sim 100^{\circ}\text{C}$ 温度下固化 1~3h，在 $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ 温度下固化 1~3h，在 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ 温度下固化 1~3h；
- f. 固化完毕后，在烘箱内电器元件自然冷却至室温。

关于本发明所提供的一种改性环氧树脂灌封料的产品性能的监

测技术指标的说明如下：

按照 SJ/T 11125-1997 标准提供的检测方法，对本发明所提供的一种改性环氧树脂灌封料的的固化物和对比产品的有关性能进行了检测分析，结果列于下表中。

表 1 环氧树脂灌封料固化物的性能

性能	实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 6 (对比例)	SJ/T 11125-1997 标准值
		平均线膨胀系数	1.0×10^{-5}	1.1×10^{-5}	0.8×10^{-5}	1.2×10^{-5}	3.2×10^{-5}
邵氏硬度	110.2	140.3	116.2	124.7	100.5	≥ 85	
常态体积电阻率	3.81×10^{16}	3.14×10^{16}	3.53×10^{16}	2.71×10^{16}	2.1×10^{16}	$\geq 1 \times 10^{15}$	
抗电强度	95.81	85.72	113.64	73.26	51.20	≥ 25	
热变形温度	131.5	133.5	134.1	139.2	123.0	≥ 100	
吸水率	0.08	0.10	0.06	0.11	0.14	0.3	

有益效果：本发明所制备的一种改性环氧树脂灌封料的性能优于目前同类产品的性能，该灌封料具有低毒、浸润性好、填充量高，其固化物具有低的线膨胀系数、良好的耐候性与韧性；该灌封料制备工艺简单，性能优异，适用于工作温度范围较宽的电器元件的灌封。经济核算表明：一种改性环氧树脂灌封料的综合成本远低于目前市场上所销售的同类产品，可完全满足灌封材料的标准要求。

具体实施方式

实施例 1~4 是关于本发明所提供的一种改性环氧树脂灌封料的制备方法的实施例。

实施例 1

将 3.00g MDI 加入到配有搅拌器、温度计、氮气保护管的 500mL 四口烧瓶中，升温至 85℃，通氮气保护，在搅拌的条件下滴入 PPG2000 12.99g，经 0.5h 后滴加完毕，在此温度下搅拌 2h。然后向烧瓶中加入 74.95g 双酚 A 型环氧树脂 E-44，在温度 85℃ 下搅拌 2h 后停止氮气保护。然后降温至 65℃，加入已由十八烷基三甲基氯化铵处理过的有机蒙脱土 3.75g，在温度 65℃ 下搅拌 1.5h。随后降温至 40℃，加

入 600 目活性硅微粉 224.85g、14.99g 环氧丙烷丁基醚、0.75g 碳黑，混合均匀，出料，制得 A 液。在 100mL 烧杯中加入 63.71g 液态甲基四氢邻苯二甲酸酐、0.64g 氰基咪唑，搅拌均匀，制得 B 液。

由 A 液与 B 液构成改性环氧树脂灌封料；所述的 A 液与 B 液的质量比配比为：70：100。所述的 A 液与 B 液要分别包装和放置。

实施例 2

将 4.43g MDI 加入到配有搅拌器、温度计、氮气保护管的 500mL 四口烧瓶中，升温至 120℃，通氮气保护，在搅拌的条件下滴入 PTMG200017.68g，经 0.5h 后滴加完毕，在温度 120℃下搅拌 1.5h。然后向烧瓶中加入 147.37g 双酚 A 型环氧树脂 E-51，保持 120℃搅拌 1.5h 后停止氮气保护。然后降温至 55℃，加入已用十二烷基伯胺处理过的有机蒙脱土 2.95g，在温度 55℃下搅拌 2h。随后降温至 40℃，加入 400 目活性硅微粉 147.37g、14.74g 聚丙二醇二缩水甘油醚、0.74g 碳黑，混合均匀，出料，制得 A 液。在 250mL 烧杯中加入 125.26g 液态甲基四氢邻苯二甲酸酐、0.63g 2-甲基咪唑，搅拌均匀，制得 B 液。由 A 液与 B 液构成改性环氧树脂灌封料；所述的 A 液与 B 液的质量比配比为：90：100。所述的 A 液与 B 液要分别包装和放置。

实施例 3

将 10.67g PAPI 加入到配有搅拌器、温度计、氮气保护管的 500mL 四口烧瓶中，升温至 100℃，通氮气保护，在搅拌条件下逐滴加入端羟基聚丁二烯 8.01g，经 0.5h 滴加完毕，在温度 100℃下搅拌 1.5h。然后向烧瓶中加入 62.26g 双酚 A 型环氧树脂 E-51，在 100℃下搅拌 2h 后停止氮气保护。然后降温至 75℃，加入已由十六烷基三甲基溴化铵处理过的有机蒙脱土 0.62g，在 75℃下搅拌 1h。随后降温至 40℃，加入 249.04g 熔融型硅微粉、18.68g 脂肪缩水甘油醚、0.75g 碳黑、1.25g KH560，混合均匀，出料，制得 A 液。在 100mL 烧杯中加入 49.81g 液态甲基四氢邻苯二甲酸酐、1.00g 2-甲基-4-乙基咪唑，搅拌均匀后得 B 液。由 A 液与 B 液构成改性环氧树脂灌封料；所述的 A 液与 B 液的质量比配比为：80：100。所述的 A 液与 B 液要分别包装和放置。

实施例 4

将 3.60g TDI 加入到配有搅拌器、温度计、氮气保护管的 500mL 四口烧瓶中，升温至 75℃，通氮气保护，在搅拌的条件下滴入 PPG1000 20.70g，经 0.5h 后滴加完毕，在 75℃下搅拌 2.5h。然后向烧瓶中加

入 97.56g 双酚 A 型环氧树脂 E-51, 在 75℃ 下搅拌 2.5h 后停止氮气保护, 降温至 50℃, 加入已由十八烷基伯胺处理过的有机蒙脱土 7.80g, 在 50℃ 下搅拌 2h。随后降温至 40℃, 加入 195.12g 石英型硅微粉、24.39g 环氧丙烷苯基醚、0.73g 碳黑、0.98g KH550, 混合均匀, 出料, 制得 A 液。在 150mL 烧杯中加入 87.80g 液态甲基四氢邻苯二甲酸酐、1.32g 苄基二甲胺, 搅拌均匀, 制得 B 液。由 A 液与 B 液构成改性环氧树脂灌封料; 所述的 A 液与 B 液的质量比配比为: 75: 100。所述的 A 液与 B 液要分别包装和放置。

使用方法的实施例

本例是是是关于本发明所提供的一种改性环氧树脂灌封料的使用方法的说明。

将 A 液放入烘箱, 在温度 50℃ 下真空脱泡, 然后加入 B 液, 混合均匀后真空脱泡。将电器元件放入烘箱内在 80℃ 干燥 0.5h, 然后将灌封料注入电器元件内, 真空脱泡。固化条件为 95℃ 2h、120℃ 3h、145℃ 2h。固化完毕后关闭烘箱, 自然冷却灌封件至室温。所述的 A 液与 B 液的质量比配比为: (70~90): 100;

实施例 1~4 一种改性环氧树脂灌封料的固化物的性能指标列于表 1 中。

对比例实施例

本例为对比例, 是与目前市场上常用的灌封料 TCG1695 的对比。

将京资化学(无锡)有限公司产的 TCG1695 A 液在 50℃ 下真空脱泡后, 加入 TCG1695 B 液, 混合均匀, 真空脱泡。将电器元件放入烘箱内在 80℃ 干燥 0.5h, 然后将灌封料注入电器元件内, 真空脱泡。固化条件为 80℃ 2h、100℃ 2h、130℃ 3h。固化完毕后关闭烘箱, 自然冷却灌封件至室温, 得到的固化物性能见表 1。

由实施例与对比例固化物的性能指标的比较可以看出: 本发明所制备的一种改性环氧树脂灌封料的性能优于目前同类产品的性能, 经济核算表明: 一种改性环氧树脂灌封料的综合成本远低于目前市场上所销售的同类产品, 可完全满足灌封材料的标准要求。