



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 072

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 05 83
(21) (PV 3277-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 63/00,
C 08 L 9/02

(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 01 01 87

(75)

Autor vynálezu

VARHANÍK JIŘÍ, KROMĚŘÍŽ,
VILÍM JINDŘICH ing. CSc., STŘEDOKLUKY,
MÁČEL BOHUMIL ing., PRAHA

(54) Strukturně rigidní termosetické adhezivum a způsob jeho přípravy

Vynález se týká strukturně rigidního termosetického adheziva, jehož adhezivní vlastnosti jsou iniciovatelné ultrazvukovou a/nebo tepelnou energií, a dále způsobu přípravy tohoto adheziva. Adhezivum podle vynálezu je určeno především pro fixaci vodičů plošných drátových spojů.

Strukturně rigidní termosetické adhezivum je tvořeno reakčním produktem směsi 10-90 hmotnostních % butadien-akrylonitrilového kaučuku o obsahu akrylonitrilu 24-34 hmotnostních % a viskozitě Mooney 30-100, na jehož řetězci jsou navázány reaktivní epoxidové funkční skupiny, a dále 90-10 hmotnostních % epoxidové pryskyřice, zejména dianového typu, s výhodou o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190-960, a síťovacího činidla, především na bázi dikyandiamidu a jeho derivátů, anhydridů polykarboxylových kyselin, fenolformaldehydových polykondenzátů nebo aromatických polyaminů. Epoxidovaný butadienakrylonitrilový kaučuk může být dále v popsané reakční směsi nahrazen až z 50 hmotnostních % polybutadienovým nebo butadien-akrylonitrilovým kaučukem, který na svém řetězci nese jiné reaktivní funkční skupiny než epoxidové - především skupiny karboxylové, aminové, hydroxylové a/nebo merkaptoskupiny.

Vynález se dále týká též způsobu přípravy tohoto strukturně rigidního termosetického adheziva.

Vynález se týká strukturně rigidního termosetického adheziva, jehož adhezivní vlastnosti jsou iniciovatelné ultrazvukovou a/nebo tepelnou energií, a dále způsobu přípravy tohoto adheziva.

Mezi montážními propojovacími technologiemi v elektronice se začíná stále více uplatňovat technologie plošných drátových spojů. Jednotlivé verze této technologie se od sebe liší způsobem, jímž je zajištěno propojení mezi vodičem a terminálním bodem. Toto propojení může být zajištěno chemickým prokovením, přivařením vodiče k terminálnímu bodu a nebo plynotěsným kontaktem mezi vodičem a terminálním bodem. U náročnějších aplikací těchto technologií, kde je požadováno přesné geometrické uspořádání vodičů na podkladové destičce, je nutno tyto vodiče fixovat. Jednou z možností fixace je použití adhezivní hmoty, která při nanesení na podkladovou destičku fixuje vodiče jak během jejich souřadnicového ukládání - vytváření geometrie motivu vodičů, tak i ve zkompletované destičce plošného drátového spoje.

Ze známých adheziv je v současné době pro fixaci tohoto typu nejvhodnější adhezivní hmota, připravená reakcí 5-70 hmot.% butadien-akrylonitrilového kaučuku, který na svém řetězci nese reaktivní funkční skupiny - karboxylové, hydroxylové, aminoskupiny nebo merkaptoskupiny a 95-30 hmot. % adhezivní složky na bázi epoxidových pryskyřic, jejíž stechiometrický přebytek vůči složce kaučukové je síťován reaktivním plnivem adhezivní hmoty, nebo jeho kombinací s dalšími síťovacími činidly.

Přestože vlastnosti výše specifikované adhezivní hmoty převyšují v dané aplikaci vlastnosti všech dalších doposud známých adheziv, je i používání této hmoty v celé širší aplikací ještě

stále omezeno její nízkou rigiditou. Důsledkem nízké rigidity je totiž to, že výše uvedená adhezivní hmota není schopna zajistit dostatečnou plošnou přesnost fixace vodičů, a to jak v etapě vytváření vodivého obrazce, tak i v následných operacích, spojených s kompletací polotovarů desek plošných drátových spojů do hotových výrobků.

Výše uvedenou nevýhodu známého typu adhezivní hmoty odstraňuje strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu, jehož podstatou je, že je tvořeno reakčním produktem směsi 10-90 hmotnostních % butadien-akrylonitrilového kaučuku o obsahu akrylonitrilu 24-34 hmotnostních % a viskozitě Mooney 30-100, na jehož řetězci jsou navázány reaktivní epoxidové funkční skupiny, a dále 90-10 hmotnostních % epoxidové pryskyřice, zejména dianového typu, s výhodou o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu (tj. počtu gramů pryskyřice, v nichž je obsažena 1 epoxidová skupina) 190-960, a síťovacího činidla, především na bázi dikyandiamidu a jeho derivátů, anhydridů polykarboxylových kyselin, fenolformaldehydových polykondenzátů nebo aromatických polyaminů. Epoxidovaný butadien-akrylonitrilový kaučuk může být dále v popsané reakční směsi až z 50 hmotnostních % nahrazen kaučukem na bázi polybutadienu nebo kopolymeru butadien-akrylonitril, který na svém řetězci nese jiné reaktivní funkční skupiny než epoxidové, především pak skupiny karboxylové, aminové hydroxylové a/nebo merkaptoskupiny, a má s výhodou hmotový průměr molekulové hmotnosti v rozmezí 10^3 až 10^6 .

Dosažení z technologického hlediska optimálních časových proporcí, a to jak v průběhu vlastní přípravy strukturně rigidního termosetického adheziva, tak i při jeho dalším zpracování v rámci následné aplikace, např. při výrobě plošných drátových spojů, je zabezpečeno tím, že adhezivum dále obsahuje 0,001-5 hmotnostních % acidobazického katalyzátoru, především na bázi terciárního aminu, kvartérní aminové soli, terciárního fosfinu nebo bórtrifluoridamoniového komplexu.

Reologické a mechanické vlastnosti strukturně rigidního termosetického adheziva podle vynálezu lze upravit přidavkem 0,5-45 hmotnostních % plniva, např. kysličníku křemičitého, kysličníku titaničitého, kysličníku hlinitého nebo křemičitanu zirkoničitého, s výhodou o velikosti částic 0,1-10 μm .

V případě požadavku na samozhášivost jsou všechny jednotlivé komponenty strukturně rigidního termosetického adheziva, nebo alespoň část z nich, nahrazeny svými halogenovanými deriváty, především chlorovanými a bromovanými a/nebo adhezivum obsahuje přídavek retardérů hoření např. kysličníku antimonitého.

Podstata způsobu přípravy strukturně rigidního termosetického adheziva podle vynálezu spočívá v tom, že se butadien-akrylonitrilový kaučuk s reaktivními epoxidovými funkčními skupinami, samotný nebo v kombinaci s dalšími kaučukovými komponentami, převede do roztoku, zejména v acetonu, metyletylketonu, toluenu nebo jejich směsi, a ve formě roztoku se potom přivádí k reakci s epoxidovou pryskyřicí a síťovacím činidlem, které mohou být dávkovány jak ve formě samostatných složek, tak ve formě předkondenzátu, případně dále obsahujícího též suspendovaná plniva. Epoxidovaný butadien-akrylonitrilový kaučuk může být buď připraven předběžně a tedy použit jako jedna z výchozích látek reakce, nebo může být připravován až v první fázi vlastního procesu přípravy strukturně rigidního termosetického adheziva. V tomto případě probíhá ve zmíněné první fázi procesu in situ roztoková polymerační reakce butadien-akrylonitrilového kaučuku, nesoucího na svém řetězci jiné reaktivní funkční skupiny než epoxidové, především pak skupiny karboxylové, aminové, hydroxylové a/nebo merkaptoskupiny, a epoxidové pryskyřice, případně jejího předkondenzátu se síťovacím činidlem. Při polymerační reakci, která probíhá s výhodou za přítomnosti acidobazického katalyzátoru, zejména na bázi terciárního aminu, kvartérní amoniové soli, terciárního fosfinu nebo bortrifluorid-amoniového komplexu, je s výhodou použito 2-4 násobného přebytku epoxidových skupin vůči reaktivním skupinám na kaučukovém řetězci.

Popsaným způsobem přípravy se získá strukturně rigidní termosetické adhezivum ve formě roztoku. Tento roztok pak může být dále zpracováván různým způsobem, podle konkrétních požadavků příslušné aplikace adheziva. V aplikaci pro plošné drátové spoje se např. roztok adheziva natírá na podložku, načež se vzniklá vrstva podrobuje teplotnímu cyklu, ve kterém je odstraněn rozpouštědlový systém a jsou dostaveny požadované viskozitní parametry strukturně rigidního termosetického adheziva. Tímto postupem lze pak získat buď samotnou fólii strukturně rigidního adheziva - použije-li se odseparovatelná nosná podložka, nebo dvouvrstvý útvar složený z fólie adheziva a nosné fólie - např. hliníkové. Tyto fólie potom slouží jako fixační vrstvy jak v průběhu výroby plošného drátového spoje - tzn. při ukládání vodičů na podkladovou destičku, tak i ve zkompletovaném plošném drátovém spoji.

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu je proti známým typům analogicky aplikovatelných adheziv výhodné zejména tím, že zajišťuje plošnou fixaci předmětů, např. vodičů plošného drátového spoje, již v průběhu vytvrzovacího procesu, tzn. při působení zvýšené teploty a tlaku. Po takto provedeném vytvrzení vykazuje adhezivní vrstva velmi dobrou adhezi k plošným útvarům, např. k mědi plátovanému základnímu laminátu, přičemž vzniklá spojení jsou pružného charakteru.

Kromě výše uvedených vlastností je vrstva strukturně rigidního termosetického adheziva ve vytvrzeném nebo částečně vytvrzeném stavu po předchozí aktivaci povrchu obecně vhodná pro chemické pokovení, např. pomědění, poniklování, pozlacení, při čemž se dosáhne velmi dobré přilnavosti vyloučeného kovového povlaku.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady praktického provedení.

Příklad 1

233 072

Tento úvodní příklad je praktickým příkladem odděleného provedení první fáze způsobu přípravy termosetického adheziva podle vynálezu - epoxidace butadien-akrylonitrilového kaučuku.

Do skleněného kotlíku o objemu 4 l, opatřeného míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a dávkovacím tubusem se předloží 500 g drti vysokomolekulárního butadien-akrylonitrilového kopolymeru, obsahujícího ve 100 g asi 0,07 ekvivalentu karboxylových skupin (typ Hycar 1072 fy Goodrich). Potom se přidá 1 300 ml metyletylketonu, v němž se ponechá kaučuk cca 12 hodin botnat. Po zbotnutí pak následuje homogenizace, kdy za intenzivního míchání směsi vzniká viskózní roztok. K tomuto roztoku se přidá 1 000 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s epoxidovým hmotnostním ekvivalentem 190-200 (například typu CHS Epoxy 15), načež je směs vyhřáta na vodní lázni na teplotu 80 °C a po přidání 5 g trietanolaminu udržována za stálého míchání na této teplotě po dobu 5 hodin. Po následném ochlazení se epoxidovaný kaučuk izoluje srážením tak, že se asi každých 100 g získané směsi přikape do prudce míchaných 1 000 ml dietyleteru. Vysrážený polymer se pak odsaje a následně dvakrát přesráží ze 100 ml acetonu do 500 ml dietyleteru. Získaný produkt se potom vysuší pod vakuem při teplotě 20 °C a dále zpracovává např. postupem podle některého z následujících příkladů.

Příklad 2

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu bylo připraveno z následující směsi:

Epoxidovaný kaučuk podle příkladu 1	500 g
Dianbisglycidyleter o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190-200 (například epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 15, výrobce Spolek pro chem. a hutní výrobu)	1 000 g
Anhydrid kyseliny ftalové	500 g
Trietanolamin	1 g
Metyletylketon	1 300 ml
Toluen	120 ml
Titanová běloba (typ RKB 2, fa Bayer)	500 g

Postup přípravy adheziva byl následující: reakcí epoxidové pryskyřice a síťovacího činidla, tzn. anhydridu kyseliny ftalové, probíhající v prostředí toluenu za přítomnosti acidobazického katalyzátoru - trietanolaminu, při teplotě 120 °C po dobu 45 minut, byl připraven předkondenzát ve formě roztoku. K tomuto roztoku byl pak přidán předem připravený roztok epoxidovaného kaučuku v metyletylketonu se suspendovanou titanovou bělobou a takto získaná směs byla homogenzována za intenzivního míchání až do úplného vychladnutí. Připravený homogenní roztok byl natřen na polypropylenovou podložku v tloušťce vrstvy 0,5 mm. Následnou aplikací teplotního cyklu - působení teploty 100 °C po dobu 1 hodiny - byla připravena fólie strukturně rigidního termoseťového adheziva, snadno odseparovatelná od nosné podložky.

Příklad 3

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu bylo připraveno z následující směsi:

Epoxidovaný kaučuk podle příkladu 1	500 g
Epoxidová pryskyřice - nemodifikovaná, dianového typu o střední molekulové hmotnosti 910 - 1050 (CHS Epoxy 1/16, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)	1 250 g
Fenolformaldehydový polykondenzát novolakového typu (molekulová hmotnost 306, funkčnost hydroxylových skupin 3)	250 g
Křemičitan zirkoničitý (distribuce částic 0,1 - 5 μ m)	800 g
Aerogel kyseliny křemičité (typ HDK 200, výrobce WACKER)	50 g
Trifenylfosfin	2 g
Aceton	1 000 ml
n-butanol	400 ml

Příprava byla provedena tak, že k roztoku epoxidovaného kaučuku^V acetonu se suspendovaným přídatkem plniva - aerogelu kys. křemičité byl přidán roztok epoxidové pryskyřice, novolaku

a trifenylyfosfinu v n-butanolu. Vzniklá směs pak byla homogenizována za intenzivního míchání po dobu 30 min. Fólie strukturně rigidního termosetického adheziva byla z roztoku adheziva připravena postupem podle příkladu 2.

Příklad 4

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu bylo připraveno z následující směsi:

Epoxidovaný kaučuk podle příkladu 1	400 g
Nízkomolekulární polybutadienový kaučuk terminovaný karboxylovými skupinami o hmotovém průměru molekulové hmotnosti $M_w = 4000$ (typ HYCAR CTB 2000 X 162, Fy Goodrich)	100 g
Epoxidová pryskyřice - nemodifikovaná dianového typu o střední molekulové hmotnosti 910-1050 (CHS Epoxy 1/16, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)	1 000 g
Dikyandiamid	27 g
Metyletylketon	1 000 g
Dimetylformamid	250 ml

Příprava byla provedena tak, že k roztavené epoxidové pryskyřici bylo při teplotě 115-118 °C za stálého míchání přidáno síťovací činidlo - dikyandiamid. Vzniklá směs byla pak na této teplotě udržována po dobu 15 min. Potom bylo do taveniny vmícháno celé množství dimetylformamidu a ke vzniklému roztoku byl za stálého míchání přidán roztok kaučukových složek v metyletylketonu. Vzniklá směs byla homogenizována za intenzivního míchání až do vychladnutí.

Získaný roztok byl pak nanesen v tloušťce vrstvy 400 μm na hliníkovou fólii. Po aplikaci teplotního cyklu - působení teploty 100 °C po dobu 1 hodiny tak vznikla fólie strukturně rigidního termosetického adheziva na hliníkovém nosiči.

Příklad 5

233 072

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu bylo připraveno z následující směsi:

Vysokomolekulární kaučuk na bázi kopolymeru butadien-akrylonitril, obsahující ve 100 g 0,07 ekvivalentu karboxylových skupin (typ Hycar 1472, fy Goodrich)	450 g
Nízkomolekulární butadienakrylonitrilový kaučuk obsahující 0,072 ekvivalentu karboxylových skupin ve 100 g (typ Hycar CTBNX 1300 X 9, fy Goodrich)	50 g
Dianbisglycidyleter epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190-200 (např. epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 110, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)	1 070 g
Bis (4-aminofenyl)metan	250 g
Trietanolamin	0,5 g
Metyletylketon	1000 ml
Toluen	500 ml
Titanová běloba (typ RKB 2, fy Bayer)	600 g
Aerogel kyseliny křemičité (HDK 200 fy WACKER)	50 g

Příprava byla provedena tak, že do skleněného kotlíku o objemu 6 l, opatřeného míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a dávkovacím tubusem bylo předloženo veškeré množství kaučukových složek, metyletylketonu a trietanolaminu a dále 280 g epoxidové pryskyřice. Potom byla směs za intenzivního míchání homogenizována až do získání homogenního viskózního roztoku směsi komponent. Pak byla směs vyhřáta na 80 °C a na této teplotě udržována po dobu 4 hodin. Po přidání zbývajících komponent byla směs míchána až do vychladnutí na teplotu okolí. Připravený roztok byl natřen na povrchově silanizovanou polyesterovou fólii (Hostaphan RMTT, fy Kalle) v tloušťce vrstvy 0,5 mm. Následnou aplikací teplotního cyklu - působením teploty 90 °C, po dobu 2 hodin - byla potom připravena fólie strukturně rigidního termosetického adheziva snadno odseparovatelná od nosné fólie.

Příklad 6

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu bylo připraveno z následující směsi:

Vysokomolekulární kaučuk na bázi kopolymeru butadien-akrylonitril obsahující ve 100 g 0,07 ekvivalentu karboxylových skupin (typ Hycar 1072, fy Goodrich)	500 g
Dianbisglycidyleter o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190-200 (např. epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 15, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)	1 000 g
Anhydrid kyseliny ftalové	500 g
Trietanolamin	1 g
Metyletylketon	1 300 ml
Toluen	120 ml
Křemičitan zirkoničitý	700 g
Aerogel kyseliny křemičité (typ HDK 200, fy Wacker)	40 g

Příprava byla provedena tak, že do skleněného kotlíku o objemu 6 l, opatřeného míchadlem, zpětným chladičem, teplo- měrem a dávkovacím tubusem byly předloženy následující kompo- nenty: 250 g epoxidové pryskyřice, 125 g anhydridu kyseliny ftalové a 30 ml toluenu. Obsah reaktoru byl za stálého míchání vyhřát na teplotu 120 °C. Potom bylo přidáno 0,5 g trietanol- aminu, načež následovalo 90 minutové předkondenzační stadium při udržování teploty na 120 °C. K takto připravenému kondenzá- tu byl přidán předem připravený roztok kaučukové složky v metyl- etylketonu. Teplota v reaktoru byla upravena na 80 °C a směs byla na této teplotě udržována za stálého míchání po dobu 3,5 hodiny. Pak byl do reaktoru přidán separátně připravený před- kondenzát zbývajících částí epoxidové pryskyřice se suspendovanými plnivý a anhydridem kyseliny ftalové, načež proběhla za katalýzy trietanolaminu ve zbytku toluenu za teploty 120 °C reakce trva- jící 30 minut. Směs v reaktoru byla potom homogenizována za

intenzivního míchání až do vychladnutí na teplotu okolí. Připravený roztok byl zpracován na fólii strukturně rigidního termosetického adheziva postupem podle příkladu 5.

Příklad 7

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu bylo připraveno z následující směsi:

Vysokomolekulární kaučuk na bázi kopolymeru butadien-akrylonitril, obsahující ve 100 g 0,07 ekvivalentu karboxylových skupin (typ Hycar 1472, fy Goodrich)	660 g
Dianbisglycidyleter o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 455-525 (např. epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 1/33, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)	600 g
Anhydrid kyseliny ftalové	120 g
Kvartérní amoniová sůl	0,5 g
Metyletylketon	2 120 ml
Toluen	120 ml
Titanová běloba (typ RKB 2 fy Bayer)	140 g

Příprava byla provedena tak, že ve skleněném kotlíku o objemu 6 l, opatřeném míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem byl předem připraven roztok kaučukové složky v metyletylketonu a k němu pak přidán předkondenzát, separátně připravený reakcí 150 g epoxidové pryskyřice a 30 g anhydridu kyseliny ftalové v prostředí 30 ml toluenu, za katalýzy kvartérní amoniové soli při teplotě 120 °C po dobu 90 minut. Teplota v reaktoru byla upravena na 80 °C a směs byla na této teplotě udržována za stálého míchání po dobu 3,5 hodin. Pak byl do reaktoru přidán předkondenzát, připravený reakcí zbývajících částí epoxidové pryskyřice, obsahující suspendované plnivo - titanovou bělobu, s anhydridem kyseliny ftalové v prostředí toluenu za katalýzy kvartérní amoniové soli za teploty 120 °C po dobu 30 minut.

Směs v reaktoru byla homogenizována za intenzivního míchání až do vychladnutí na teplotu okolí. Připravený roztok byl zpracován na fólii strukturně rigidního adheziva postupem podle příkladu 4.

Příklad 8

Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle vynálezu bylo připraveno z následující směsi:

Vysokomolekulární kaučuk na bázi kopolymeru butadien-akrylonitril, obsahující ve 100 g 0,07 ekvivalentu karboxylových skupin (typ Hycar 1472, fy Goodrich)	880 g
Dianbisglycidyleter o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 910-1050 (např. Epoxidová pryskyřice CHS Epoxy 1/16, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)	200 g
Anhydrid kyseliny ftalové	20 g
Bortrifluoridamoniový komplex	0,3 g
Metyletylketon	2 800 ml
Toluen	60 ml
Kysličník hlinitý	100 g
Aerogel kyseliny křemičité (typ HDK 200, fa Wacker)	20 g

Příprava byla provedena tak, že ve skleněném kotlíku o objemu 6 l opatřeném míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem, byl předem připraven roztok kaučukové složky v metyletylketonu a pak přidán předkondenzát separátně připravený reakcí 50 g epoxidové pryskyřice a 5 g anhydridu kyseliny ftalové v prostředí 15 ml toluenu za katalýzy bortrifluoridamoniového komplexu při teplotě 120 °C, po dobu 90 minut. Teplota v reaktoru byla upravena na 80 °C a směs byla na této teplotě udržována za stálého míchání po dobu 3,5 hodiny. Pak byl do reaktoru přidán předkondenzát, připravený reakcí zbývajících částí epoxidové pryskyřice, obsahující suspendované plnivo-aerogel kyseliny křemičité, s anhydridem kyseliny ftalové v prostředí toluenu za

katalýzy bortrifluoridamoniového komplexu za teploty 120 po dobu 30 minut. Směs v reaktoru byla homogenizována za intenzivního míchání až do vychladnutí na teplotu okolí. Připravený roztok byl zpracován na fólii strukturně rigidního adheziva postupem podle příkladu 4.

Přestože složení strukturně rigidního termosetického adheziva i způsob jeho přípravy jsou popisovány především ve vztahu k výrobě plošných drátových spojů, není použití tohoto adheziva zmíněnou aplikací nikterak omezeno. Naopak lze říci, že adhezivum podle vynálezu má vzhledem ke svým výše specifikovaným vlastnostem širokou škálu dalších možných technologických aplikací.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Strukturně rigidní termosetické adhezivum s adhezivními vlastnostmi iniciovatelnými ultrazvukovou a/nebo tepelnou energií, vyznačené tím, že je tvořeno reakčním produktem směsi 10-90 hmotnostních % butadien-akrylonitrilového kaučuku o obsahu akrylonitrilu 24-34 hmotnostních % a viskozitě Mooney 30-100, na jehož řetězci jsou navázány reaktivní epoxidové funkční skupiny, samotného nebo v kombinaci s až 50 hmotnostními % polybutadienového nebo butadien-akrylonitrilového kaučuku, s výhodou o hmot^{nostním} průměru molekulové hmotnosti v rozmezí 10^3 až 10^6 , na jehož řetězci jsou navázány jiné reaktivní funkční skupiny než epoxidové, především pak skupiny karboxylové, aminové, hydroxylové a/nebo merkapto-skupiny, a dále 90-10 hmotnostních % epoxidové pryskyřice, zejména dianového typu, s výhodou o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190-960, a síťovacího činidla, především na bázi dikyandiamidu a jeho derivátů, anhydridů polykarboxylových kyselin, fenolformaldehydových polykondenzátů nebo aromatických polyaminů.
2. Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle bodu 1, vyznačené tím, že dále obsahuje 0,001-5 hmotnostních % acidobazického katalyzátoru, především pak katalyzátoru na bázi terciárního aminu, kvartérní amoniové soli, terciárního fosfinu nebo bórtrifluoridamoniového komplexu.
3. Strukturně rigidní termosetické adhezivum podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahuje 0,5-45 hmotnostních % plniva, např. kysličníku křemičitého, kysličníku titaničitého, kysličníku hlinitého nebo křemičitanu zirkoničitého, s výhodou o velikosti částic 0,1-10 μm .
4. Způsob přípravy strukturně rigidního termosetického adheziva podle bodu 1, bodů 1 a 2 nebo 1-3, vyznačený tím, že se butadien-akrylonitrilový kaučuk s reaktivními epoxidovými funkčními skupinami, případně v první fázi procesu připravený epoxi-

dací butadien-akrylonitrilového kaučuku, nesoucího na svém řetězci jiné reaktivní funkční skupiny, než epoxidové, samotný nebo v kombinaci s dalšími kaučukovými komponentami, převede do roztoku, zejména v acetonu, metyletylketonu, toluenu nebo jejich směsi, a ve formě roztoku se potom přivádí k reakci s epoxidovou pryskyřicí a síťovacím činidlem, které mohou být dávkovány jak ve formě samostatných složek, tak ve formě předkondenzátu, případně dále obsahujícího též suspendovaná plniva.

5. Způsob přípravy podle bodu 4, vyznačený tím, že se butadien-akrylonitrilový kaučuk s reaktivními epoxidovými funkčními skupinami připraví v první fázi procesu in situ roztokovou polymerační reakcí butadien-akrylonitrilového kaučuku, nesoucího na svém řetězci jiné reaktivní funkční skupiny než epoxidové, především skupiny karboxylové, aminové, hydroxylové a/nebo merkaptoskupiny, a epoxidové pryskyřice, případně jejího předkondenzátu se síťovacím činidlem, přičemž je s výhodou použito 2-4 násobného přebytku epoxidových skupin vůči reaktivním skupinám na kaučukovém řetězci a reakce s výhodou probíhá za přítomnosti acidobazického katalyzátoru, zejména na bázi terciárního aminu, kvartérní aminové soli, terciárního fosfinu nebo bortrifluoridamoniového komplexu.