



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 80 10 31 (P. 227590)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 82 05 10

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 31

Int. Cl.

C08G 59/42

C08L 63/00

Twórca wynalazku: Henryk Staniak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

## **Sposób wytwarzania termoutwardzalnych kompozycji epoksydowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoutwardzalnych kompozycji epoksydowych przez wprowadzenie adduktów bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych, kalafonii do żywic epoksydowych ewentualnie z dodatkiem napelniaczy i przyspieszaczy. Kompozycje takie przeznaczone są głównie dla elektroniki.

Znane są sposoby utwardzania żywic epoksydowych za pomocą adduktów dienowych kwasów żywicznych kalafonii z bezwodnikiem maleinowym. Utwardzane w ten sposób kompozycje epoksydowe są kruche i nie znalazły większego zastosowania.

Znany jest również sposób utwardzania żywic epoksydowych za pomocą adduktów bezwodników kwasów żywicznych kalafonii z bezwodnikiem maleinowym. Takie addukty nadają kompozycjom epoksydowym po utwardzeniu dużą odporność na długotrwałe działanie podwyższonych temperatur. Własności dielektryczne tak utwardzonych kompozycji są dobre w zakresie temperatur do 155°C.

Addukty bezwodników kwasów żywicznych kalafonii odznaczają się ciemną barwą, stosunkowo wysoką temperaturą mięknięcia, nieprzyjemnym zapachem oraz drażniącym działaniem na oczy i skórę i dlatego przetwórstwo kompozycji epoksydowych z tymi adduktami jest utrudnione.

Nieoczekiwanie okazało się, że jeśli jako utwardzacze stosuje się addukty estrów kwasów żywicznych kalafonii i glikoli z bezwodnikiem maleinowym zawierające w cząsteczce od 2,1 do 4

2

grup bezwodnikowych, a najkorzystniej od 2,8 do 4 grup bezwodnikowych, to utwardzone kompozycje odznaczają się dobrymi własnościami fizyko-mechanicznymi, jasną barwą, dużą odpornością na długotrwałe działanie podwyższonych temperatur i dobrymi własnościami dielektrycznymi. Własności przetwórcze kompozycji są bardzo korzystne. Kompozycje epoksydowe z adduktami estrów kwasów żywicznych kalafonii i glikoli z bezwodnikiem maleinowym nie mają nieprzyjemnego zapachu i nie drażnią skóry w temperaturze przetwórstwa 90–150°C. Utwardzenie przebiega w temperaturach od 130 do 200°C.

W kompozycjach według wynalazku można stosować napelniacze i przyspieszacze. Jako napelniacze stosuje się mączkę porcelanową, mączkę kwarcową, talk, kaolin, azbest i cięte włókno szklane w ilości od 20 do 80% wagowych w stosunku do żywicy i utwardzacza.

Jako przyspieszacze utwardzania stosuje się korzystnie aminy trzeciorzędowe, na przykład benzyldwumetyloaminę, dwumetyloaminometylofenol, trójdwumetyloaminometylofenol w ilości od 0,01 do 2 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej oraz glikole w ilości od 0,1 do 5 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej. Na 1 gramorównoważnik epoksydowy żywicy stosuje się od 180 do 400 gramów utwardzacza w zależności od liczby kwasowej utwardzacza.

3

Przykład I. 240 g adduktu bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych kalafonii i glikolu etylenowego zawierającego średnio w cząsteczce 3 grupy bezwodnikowe mającego następującą charakterystykę: 0,2% niezwiązanego bezwodnika maleinowego, liczbę/kwasową 200, liczbę jodową 48 i temperaturę mięknięcia 92°C ogrzewa się do temperatury 140°C i dodaje się 200 g żywicy epoksydowej Epidian 5 o temperaturze 130°C oraz 0,1 g benzylodwumetyloaminy. Czas żelowania kompozycji w temperaturze 140°C wynosi 1,5 godziny.

Własności kompozycji po utwardzeniu w ciągu 4 godzin w 150°C i 20 godzin w 200°C są następujące:

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| temperatura zeszklenia, °C          | 158 |
| temperatura ugięcia pod obciążeniem |     |
| wg Martensa, °C                     | 128 |
| udarność kJ/m <sup>2</sup>          | 6,8 |

Przykład II. 200 g adduktu bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych kalafonii i glikolu etylenowego zawierającego średnio w cząsteczce 3,9 grupy bezwodnikowe, mającego następującą charakterystykę: 0,2% niezwiązanego bezwodnika maleinowego, temperaturę mięknięcia 96°C, liczbę jodową 28 i liczbę kwasową 228 ogrzewa się do 140°C i po stopieniu dodaje się 200 g żywicy epoksydowej Epidian 5. Czas żelowania kompozycji w temperaturze 150°C wynosi 2,5 godziny.

Własności kompozycji po utwardzeniu w ciągu 4 godzin w temperaturze 150°C i 20 godzin w temperaturze 180°C są następujące:

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| temperatura zeszklenia, °C          | 145 |
| temperatura ugięcia pod obciążeniem |     |
| wg Martensa, °C                     | 114 |
| udarność kJ/m <sup>2</sup>          | 8,7 |

Przykład III. 200 g adduktu bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych kalafonii i glikolu etylenowego zawierającego średnio w cząsteczce 3,9 grup bezwodnikowych mającego następującą charakterystykę: 0,2% niezwiązanego bezwodnika maleinowego, temperaturę mięknięcia 96°C, liczbę jodową 26 i liczbę kwasową 228 ogrzewa się do 140°C i po stopieniu dodaje się 200 g żywicy epoksydowej Epidian 5, a następnie 0,1 g benzylodwumetyloaminy. Czas żelowania kompozycji w temperaturze 140°C wynosi 1 godzinę i 20 minut.

Własności kompozycji po utwardzeniu w ciągu 4 godzin w 150°C i 20 godzin w 200°C są następujące:

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| temperatura zeszklenia, °C          | 178                 |
| temperatura ugięcia pod obciążeniem |                     |
| wg Martensa, °C                     | 150                 |
| udarność, kJ/m <sup>2</sup>         | 8,4                 |
| wytrzymałość na zginanie, MPa       | 612                 |
| opór właściwy skrótny               |                     |
| — w temperaturze 20°C, om. cm       | $4,3 \cdot 10^{10}$ |
| — w temperaturze 155°C, om. cm      | $1,7 \cdot 10^{11}$ |

Współczynnik strat dielektrycznych przy częstotliwości 0,06 kHz:

|                        |        |
|------------------------|--------|
| — w temperaturze 20°C  | 0,0016 |
| — w temperaturze 155°C | 0,0083 |

4

Przykład IV. 140 g adduktu bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych kalafonii i glikolu etylenowego zawierającego średnio w cząsteczce 3 grupy bezwodnikowe, mającego następującą charakterystykę: 0,1% niezwiązanego bezwodnika maleinowego, liczbę kwasową 200, liczbę jodową 48 i temperaturę mięknięcia 92°C ogrzewa się w temperaturze 140°C i po stopieniu dodaje się 200 g żywicy Epidian 2 ogrzanej do temperatury 120°C. Czas żelowania kompozycji w temperaturze 130°C wynosi 2 godziny i 20 minut.

Własności kompozycji po utwardzeniu są następujące:

|                                     | po 24 godz.<br>w 150°C | po 4 godz.<br>w 150°C<br>i 20 godz.<br>w 180°C |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------|
| temperatura zeszklenia, °C          | 104                    | 112                                            |
| temperatura ugięcia pod obciążeniem |                        |                                                |
| wg Martensa, °C                     | 91                     | 104                                            |
| udarność, kJ/m <sup>2</sup>         | 9,3                    | 9,2                                            |
| wytrzymałość na zginanie, MPa       | 89                     | 80                                             |
| opór właściwy skrótny:              |                        |                                                |
| — w temperaturze 20°C, om. cm       | $5 \cdot 10^{10}$      | $3,6 \cdot 10^{10}$                            |
| — w temperaturze 155°C, om. cm      | $6,8 \cdot 10^{11}$    | $1,2 \cdot 10^{11}$                            |

Współczynnik strat dielektrycznych przy częstotliwości 0,06 kHz:

|                        |       |        |
|------------------------|-------|--------|
| — w temperaturze 20°C  | 0,003 | 0,0015 |
| — w temperaturze 155°C | 0,07  | 0,06   |

Przykład V. 140 g adduktu bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych kalafonii i glikolu etylenowego zawierającego średnio w cząsteczce 3 grupy bezwodnikowe, mającego następującą charakterystykę: 0,1% niezwiązanego bezwodnika maleinowego, liczbę kwasową 200, liczbę jodową 48 i temperaturę mięknięcia 92°C ogrzewa się w temperaturze 140°C i po stopieniu dodaje się 200 g żywicy Epidian 2 ogrzanej do temperatury 120°C, a następnie dodaje się 4 g glikolu etylenowego. Czas żelowania kompozycji w temperaturze 130°C wynosi 50 minut.

Własności kompozycji po utwardzeniu 4 godziny w temperaturze 150°C i 20 godzin w temperaturze 180°C są następujące:

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| temperatura zeszklenia, °C          | 114 |
| temperatura ugięcia pod obciążeniem |     |
| wg Martensa, °C                     | 110 |
| udarność kJ/m <sup>2</sup>          | 9,4 |

Przykład VI. 200 g adduktu bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych kalafonii i glikolu etylenowego zawierającego średnio w cząsteczce 3,9 grup bezwodnikowych, mającego nastę-

pującą charakterystykę: 0,2% niezwiązanego bezwodnika maleinowego, temperaturę mięknięcia 92°C, liczbę jodową 28 i liczbę kwasową 228 ogrzewa się do temperatury 140°C i po stopieniu dodaje się 400 g żywicy Epidian 2 ogrzanej do temperatury 140°C.

Miesza się w temperaturze 140°C w ciągu 20 minut i wylewa na tacę z folii aluminiowej. 600 g tak otrzymanego stopu, żywicy z utwardzaczem wrzuca się obracające się wały dwuwalcarki ogrzane do temperatury 90°C i 110°C, a po stopieniu wysypuje się 900 g mączki porcelanowej, 300 g włókna szklanego o długości 3 mm, 30 g stearynianu magnezu i 6 g przyspieszacza D to znaczy 3,5,3',5'-dwumetyloaminometylodwufenylpropanu. Po zmieszaniu całej masy w ciągu 5 minut masę z wałów zdejmuje się, pozostawia do ochłodzenia i rozdrabnia.

Tak przygotowana masa wyprasowana pod ciśnieniem 30 kG/cm<sup>2</sup> w temperaturze 180°C w ciągu 30 minut ma następujące własności dielektryczne.

Opór właściwy skrośny

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| — w temperaturze 25°C om. cm  | $1,5 \cdot 10^{15}$ |
| — w temperaturze 155°C om. cm | $6,1 \cdot 10^9$    |

Współczynnik strat dielektrycznych przy częstotliwości 0,06 kHz:

|                        |        |
|------------------------|--------|
| — w temperaturze 25°C  | 0,0129 |
| — w temperaturze 155°C | 0,3170 |

Przenikalność dielektryczna przy częstotliwości 0,06 kHz:

|                        |      |
|------------------------|------|
| — w temperaturze 25°C  | 5,2  |
| — w temperaturze 155°C | 12,7 |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoutwardzalnych kompozycji epoksydowych przez wprowadzenie adduktów bezwodnika maleinowego z estrami kwasów żywicznych kalafonii do żywic epoksydowych, ewentualnie z dodatkiem napelniaczy i przyspieszaczy, **znamienny tym**, że stosuje się addukty otrzymane przez ogrzewanie estrów kwasów żywicznych kalafonii i glikoli z bezwodnikiem maleinowym w proporcji molowej od 2,1 do 4 moli bezwodnika maleinowego, a najkorzystniej od 2,7 do 4 moli bezwodnika maleinowego na 1 mol estrów, przy czym addukty wprowadza się w ilości od 180 do 400 części wagowych na jeden gramorównoważnik epoksydowy żywicy w temperaturze od 130 do 200°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako napelniacze stosuje się mączkę porcelanową, mączkę kwarcową, talk, kaolin, azbest, cięte włókno szklane w ilości od 10 do 80% wagowych w stosunku do kompozycji żywicy i utwardzacza.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako przyspieszacze stosuje się aminy trzeciorzędowe korzystnie benzylodwumetyloaminę, dwumetyloaminofenol i trójdwumetyloaminometylofenol w ilości od 0,01 do 2 części wagowych na 100 części wagowych żywicy oraz glikole w ilości od 0,1 do 5 części wagowych na 100 części wagowych żywicy epoksydowej.