



F100096034B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT 96034C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 25 04 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 08G 59/30, 59/32, 59/50, H 05K 1/03

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	901083
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	02.03.90
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	02.03.90
(41) Tulnut julkiseksi - Blivit offentlig	04.09.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.01.96
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
03.03.89 EP 89103802 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Siemens Aktiengesellschaft, Berlin/München, Wittelsbacherplatz 2, 8000 München, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Von Gentzkow, Wolfgang, Zwetschgengeweg 1, 8524 Kleinsendelbach, Germany, (DE)
2. Huber, Jürgen, Am Heiligenholz 6, 8520 Erlangen, Germany, (DE)
3. Rogler, Wolfgang, Frankenstrasse 44, 8521 Moehrendorf, Germany, (DE)
4. Wilhelm, Dieter, Bergstrasse 32.B, 8550 Forchheim, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Epoksidihartsiseoksia  
Epoxidhartsblandningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee lujitemuoviesituotteiden ja komposiittimateriaalien valmistuksessa käyttökelpoisia epoksidihartsiseoksia, joita on helppo työstää ja joista saadaan - palamisenestoaineita lisäämättä - vaikeasti palavia muotomassoja, joilla on korkea lasiutumislämpötila, kun ne sisältävät seuraavia komponentteja: (A) fosforitonta aromaattista ja/tai heterosyklistä polyepoksidihartsia, mahdollisesti seoksena alifaattisen epoksidihartsin kanssa, (B) epoksidiryhmiä sisältävää fosforiyhdistettä ja (C) aromaattista polyamiinia kovettimena. Lisäksi keksintö koskee mainituista massoista valmistettuja lujitemuoviesituotteita ja komposiittimateriaaleja sekä piirilevyjä.

Uppfinningen avser vid framställningen av prepregs och kompositämnen användbara epoxidhartskompositioner, vilka är lätt bearbetbara och utan tillsats av brandskyddsmedel bildar svårbrännbara formmaterial med hög glasövergångstemperatur då de innehåller komponenterna (A) ett fosforfritt, aromatiskt och/eller heterocykliskt polyepoxidharts, eventuellt i blandning med ett alifatiskt epoxidharts, (B) en epoxidgruppaltig fosforförening och (C) en aromatisk polyamin som härdare. Dessutom avser uppfinningen av nämnda massor framställda prepregs och kompositämnen samt kretsskivor.

### Epoksidihartsiseoksia

Tämä keksintö koskee prepregien eli esi-impregnoitujen lujitteiden ja komposiittimateriaalien valmistukseen tarkoitettuja epoksidihartsiseoksia samoin kuin näistä epoksidihartsiseoksista valmistettuja prepregejä ja komposiittimateriaaleja.

Epoksidihartseihin ja epäorgaanisiin tai orgaanisiin lujitemateriaaleihin perustuvilla komposiittimateriaaleilla on suuri merkitys monilla tekniikan ja jokapäiväisen elämän aloilla. Sen syynä on toisaalta epoksidihartsien suhteellisen yksinkertainen ja varma työstäminen ja toisaalta kovettettujen epoksidihartsimuovausmassojen hyvät mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet, jotka mahdollistavat soveltamisen erilaisiin käyttötarkoituksiin ja komposiitin kaikkien ainesten ominaisuuksien edullisen hyödyntämisen.

Komposiittimateriaalien valmistaminen epoksidihartseista tapahtuu edullisesti prepregien valmistuksen kautta. Tähän tarkoitukseen kyllästetään epäorgaanisia tai orgaanisia lujitemateriaaleja tai täytekomponentteja, jotka ovat kuitujen, kuitumattojen, kudosten tai levyjen muodossa, hartseille. Useimmissa tapauksissa tämä tehdään käyttämällä hartsin liuosta helposti höyrystettävissä tai haihdutettavissa olevassa liuottimessa. Siten saadut prepregit eivät saa tämän prosessin jälkeen olla enää liimautuvia, mutta ne eivät myöskään saa olla vielä kovettuneita, vaan hartsimatriksin tulee olla vain esipolymeroituneessa tilassa. Lisäksi prepregien tulee olla riittävästi varastoinninkestäviä. Niinpä esimerkiksi piirilevyjen valmistuksen yhteydessä vaaditaan vähintään 3 kk:n varastoinninkestävyyttä. Jatkokäsiteltäessä lujitemuoviesituotteita komposiittimateriaaleiksi tulee niiden lisäksi sulaa lämpötilan kohotessa ja sitoutua paineen alaisina mahdol-

lisimman lujasti ja pysyvästi lujitemateriaaleihin tai täytemateriaaleihin samoin kuin liitettäväksi tarkoitettuihin aineisiin, ts. silloittuneen epoksidihartsimatriksin tulee tarttua pinnastaan lujasti lujitemateriaaleihin samoin kuin liitettäviin materiaaleihin, kuten metalli-, 5 keraamisiin, mineraali- ja orgaanisiin aineksiin.

Kovetetussa tilassa olevilta komposiittimateriaaleilta vaaditaan yleensä korkeaa mekaanista ja termistä lujuutta samoin kuin kemiallista kestävyyttä ja termistä muotopysyvyyttä ja vanhentumiskestävyyttä. Sähkötekniikka- ja elektroniikkakäytössä vaaditaan lisäksi pysyvästi 10 hyviä sähköneristysominaisuuksia ja erityiskäyttötarkoituksissa lukuisia muita ominaisuuksia. Käyttö piirilevyateriaalina vaatii esimerkiksi hyvää mittapysyvyyttä laajalla lämpötila-alueella, hyvää tarttumiskykyä lasiin ja kupariin, korkeaa pintavastusta, pientä eristehäviöteki- 15 jää, hyvää työstettävyyttä (stanssattavuus, porattavuus), vähäistä vedenimevyyttä ja hyvää korroosionkestävyyttä.

Komposiittimateriaalien kasvavan kuormituksen ja 20 intensiivisen hyödyntämisen myötä käy erityisen tärkeäksi termistä muodonpysyvyyttä koskeva vaatimus. Tämä merkitsee, että materiaalien tulee työstämisen ja käytön aikana kestää korkeita lämpötiloja muuttamatta muotoaan ja komposiitin vahingoittumatta esimerkiksi delaminoitumalla. Piirilevyjen lämpötila kohoaa esimerkiksi liekillä juotettaessa arvoon 270 °C. Samoin leikkaamisen ja poraamisen yhteydessä voi lämpötila kohota paikallisesti ja lyhytaikaisesti yli 200 °C:seen. Tällöin materiaalit, joilla on korkea lasiutumislämpötila  $T_g$ , käyttäytyvät edullisesti. 25 Jos tämä lämpötila on mainittujen arvojen yläpuolella, taataan koko työstön aikana esiintyvällä lämpötila-alueella muodonpysyvyys ja suljetaan pitkälti pois vauriot, kuten käyristyminen ja delaminoituminen. Nykyisin FR4-laminaatteihin kaikkialla maailmassa paljon käytetyn epoksidihartsin lasiutumislämpötila on kovettumisen jälkeen vain 35

130 °C. Tämä johtaa kuitenkin kuvattuihin vaurioihin ja irtoamisiin valmistuksen yhteydessä. Siksi on jo pitkään toivottu saatavan käyttöön verrattain hyvin työstettävissä olevia ja hinnaltaan edullisia materiaaleja, joiden lasiutumislämpötila on yli 200 °C.

Eräs lisävaatimus, jonka merkitys on kasvanut viime aikoina, on se, että materiaalin tulee olla vaikeasti syttyvää. Monilla alueilla tämä vaatimus on ensisijainen ihmisille ja esineille aiheutuvien vaarojen vuoksi, esimerkiksi lentokoneiden ja moottoriajoneuvojen ja julkisen liikenteen kuluneuvojen rakennemateriaalien yhteydessä. Sähkötekniikan ja erityisesti elektroniikan käyttötarkoituksissa on välttämätöntä, että piirilevymateriaalit ovat vaikeasti syttyviä niille asennettujen elektronisten rakenneosien suuren arvon vuoksi.

Palamiskäyttäytymisen arviointiin tulee siksi käyttää erästä ankarimmista aineenkoetusnormeista, nimittäin UL 94V:n mukaista V-O-luokitusta. Tässä testissä käsitellään testikappaletta alareunastaan pystysuoralla määrätynlaisella liekillä. 10 testin paloaikojen summa ei saa olla yli 50 s. Tämä vaatimus on vaikea täyttää, ennen kaikkea silloin kun - kuten elektroniikan alalla on yleistä - on kyse ohuista seinämäpaksuuksista. Maailmanlaajuisesti teknisessä FR4-laminaattikäytössä oleva epoksidihartsit täyttää nämä vaatimukset vain silloin, kun se sisältää hartista laskettuna noin 30 - 40 % epoksidikomponentteja, joiden aromaattiset renkaat ovat bromattuja, ts. noin 17 - 21 % bromia. Muihin käyttötarkoituksiin käytetään suhteellisen suuria halogeeniyhdistepitoisuuksia ja usein vielä yhdistettyinä synerigistisesti vaikuttavaan antimotrioksidin. Näiden yhdisteiden ongelmana on, että vaikka ne ovat erittäin tehokkaita palamisenestoaineina, niillä on kuitenkin myös sangen haitallisia ominaisuuksia. Niinpä antimotrioksidi on syöpää aiheuttavien kemikaalien luettelossa, ja aromaattiset bromiyhdisteet eivät

termisesti hajotessaan pilkkoudu pelkästään voimakkaasti syövyttäviksi bromiradikaaleiksi ja vetybromidiksi, vaan voivat hapen läsnä ollessa hajotessaan muodostaa erityisesti runsasbromisia aromaattisia yhdisteitä ja myös hyvin myrkyllisiä polybromibentsofuraaneja ja polybromibentsodiksiineja. Bromipitoisten käytettyjen materiaalien ja jätteiden hävittäminen aiheuttaa lisäksi huomattavia vaikeuksia.

Materiaaleja, jotka lähestyvät parantunutta termistä muodonpysyvyyttä koskevan vaatimuksen täyttämistä tai jotka täyttävät sen, ovat esimerkiksi muovausmassat, jotka perustuvat bismaleiini-imidiin ja triatsiiniin (BT),  $T_g$  noin 200 °C, tai polyimidiin (PI),  $T_g$  260 - 270 °C. Myöhemmin on tarjolle tullut myös BT-epoksiseoksia, joiden  $T_g$  on 180 °C. Laminaateilla, jotka on valmistettu käyttämällä näitä hartsijärjestelmiä, on kuitenkin heikommat käsittely- ja työstöominaisuudet kuin epoksidihartsipohjaisilla laminaateilla. Niinpä polyimidipohjaisten laminaattien valmistus vaatii puristuslämpötilaa noin 230 °C ja olennaisesti pidempiä jälkikövetusaikoja (noin 8 tuntia) lämpötilassa 230 °C. Polyimidien olennaisia haittapuolia ovat lisäksi laminaatin kerrosten välinen heikko kiinnipysyminen, joka johtaa stanssaamisen yhteydessä delaminoitumiseen ja vaatii olennaisesti kalliimpia ja aikaavievempiä työstömenetelmiä, kuten sahaamista tai jyrsimistä, samoin kuin suuri kosteudenimevyys, välttämättömäksi laminaattien ja lujitemuoviesituotteiden työlään kuivaamisen (2 tuntia lämpötilassa 120 - 140 °C) ennen puristusta. Lisäksi PI- ja BT-pohjaisten muovausmassojen työstön yhteydessä tapahtuu poran voimakkaampi kuluminen valmistettaessa hitsausaukkoja. Näiden hartsijärjestelmien eräs olennainen lisähaitta on niiden 6 - 10 kertaa korkeampi hinta.

Eräs suhteellisen edullinen hartsijärjestelmä saadaan yhdistämällä aromaattisia ja/tai heterosyklisiä poly-

epoksidihartseja, ts. polyglysidyyliyhdisteitä, kovettimi-  
na toimiviin aromaattisiin polyamiineihin. Tällaiset poly-  
amiinit, joita kuvataan esimerkiksi DE-patenttijulkaisussa  
2 743 680, johtavat erityisen lämmössä muotonsa pitäviin,  
5 vanhentumisenkestäviin verkkopolymeereihin. EP-hakemusjul-  
kaisusta 0 274 646 on nähtävissä, että käyttämällä kovet-  
timena 1,3,5-tris(3-amino-4-alkyyli-fenyyli)-2,4,6-triok-  
soheksahydrotriatsiineja saadaan laminaatteja, joiden lasi-  
utumislämpötila on jopa 245 °C ja joille on ominaista  
10 hyvät käsittely- ja työstöominaisuudet.

Vaikka mainittujen hartsijärjestelmien palamiskäyt-  
täytyminen vaihtelee sangen paljon, on kaikilla se haitta-  
puoli, etteivät ne ole riittävän vaikeasti syttyviä. Jotta  
täytettäisiin moniin käyttötarkoituksiin välttämätön vaa-  
15 timus, UL 94V:n mukaisesta palotestistä suoriutuminen luok-  
ituksella V-0, ei siksi voida luopua hyvin tehokkaiden  
bromipitoisten palamisenestoaineiden käytöstä. Tästä seu-  
raa, että joudutaan hyväksymään toisaalta bromiyhdistei-  
siin liittyvä vaaran mahdollisuus ja toisaalta bromiyhdis-  
20 teiden aiheuttama termomekaanisten ominaisuuksien heikke-  
neminen. On nimittäin tunnettua, että bromattuja aromaattisia  
renkaita sisältävien yhdisteiden lisääminen alentaa lasi-  
utumislämpötilaa. Niinpä on esimerkiksi havaittu, että  
bromiyhdisteiden lisääminen alentaa polyimidien lasiutu-  
25 mismislämpötilaa 40 - 70 °C:lla [katso Polymer Journal 20  
(1988) 125 -]. On havaittu, että EP-hakemusjulkaisussa  
0 271 772 kuvatuissa epoksiedeista ja polyamiineista koos-  
tuvissa järjestelmissä epoksidikomponenttien korvaaminen  
osittain vastaavalla bromatulla yhdisteellä, jonka määrä  
30 vastaa kokonaisbromipitoisuutta 4 %, alentaa  $T_g$ -arvoa noin  
50 °C:lla arvoon alle 200 °C.

Näistä syistä on tehty runsaasti yrityksiä korvata  
reaktiohartsijärjestelmien bromipitoiset palamisenesto-  
aineet vähemmän ongelmallisilla aineilla. Niinpä on ehdo-  
35 tettu esimerkiksi täyteaineita, joilla on sammutuskaasu-

vaikutus, kuten alumiinioksidihydraatteja [katso J. Fire and Flammability 3 (1972) 51 -], emäksisiä alumiinikarbonaatteja [katso Plast. Engng. 32 (1976) 41 -] ja magnesiumhydroksideja (EP-hakemusjulkaisu 0 243 210), samoin  
5 kuin lasiutuvia täyteaineita, kuten boraatteja [katso Modern Plastics 47 (1970) 140 -] ja fosfaatteja (US-patenttijulkaisut 2 766 139 ja 3 398 019). Kaikilla näillä täyteaineilla on kuitenkin se haittapuoli, että ne heikentävät osaksi huomattavasti komposiittimateriaalien mekaanisia, kemiallisia ja sähköisiä ominaisuuksia. Lisäksi ne  
10 vaativat erityisiä, useimmiten kalliimpia valmistusmenetelmiä, koska niillä on taipumus sedimentoitua ja kohottaa täyteainetta sisältävän hartsijärjestelmän viskositeettia.

On kuvattu myös punaisen fosforin palamista estävää vaikutusta (GB-patenttijulkaisu 1 112 139); sitä voidaan  
15 mahdollisesti käyttää yhdessä hyvin hienojakoisen piidioksidin tai alumiinioksidihydraatin kanssa (US-patenttijulkaisu 3 373 135). Tällöin saadaan materiaaleja, joiden käyttö sähkötekniisiin ja elektroniikkatarkoituksiin on rajoitettua epäsuotuisissa olosuhteissa mahdollisesti muodostuvan fosforihapon ja siihen liittyvän korroosion vuoksi. Lisäksi palamista estäviksi lisäaineiksi on ehdotettu  
20 orgaanisia fosforiyhdisteitä, kuten fosforihappestereitä, fosfonihappestereitä ja fosfiineja (katso W. C. Kuryla ja A. J. Papa, Flame Retardancy of Polymeric Materials, vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York 1973, s. 24 - 38 ja  
25 52 - 61). Koska nämä yhdisteet ovat tunnettuja "pehmentävistä" ominaisuuksistaan ja niitä käytetään laajasti polymeerien pehmittiminä (GB-patenttijulkaisu 10 794), on myös  
30 tämä vaihtoehto huono.

Epoksidihartsien palamisen estämiseksi voidaan käyttää myös fosforiyhdisteitä, kuten epoksidiryhmiä sisältäviä fosforiyhdisteitä, jotka ovat sidottavissa epoksidihartsiverkostoon. Kuitenkin pääosa näistä yhdisteistä  
35 on juoksevia tai kiteisiä, eivätkä ne siten tule kyseeseen

epoksidihartsien tekemisessä vaikeasti palaviksi, koska ne joko alentavat voimakkaasti kiinteän hartsin pehmenemispistettä, aiheuttavat tahmeutta tai - kiteisten yhdisteiden ollessa kyseessä - kiteytyvät uudelleen (katso DE-hakemusjulkaisu 2 538 675). Epoksidiryhmäpitoiset fosforiyhdisteet saatetaan siksi kaikissa tunnetuissa töissä ensin reagoimaan bisfenolien tai fenolihartsien (DE-hakemusjulkaisu 2 538 675 ja JP-hakemusjulkaisu 58- 195 631), dikarboksyylihappojen [Vysokomol. Soedin, sarja B, 29(1) (1987) 45 - 47] tai dihydroksiyhdisteitä ja dikarboksyylihapoista valmistettujen polyesterihartsien (JP-hakemusjulkaisu 50- 043 221) kanssa ja kovetetaan vasta sitten seoksena epoksidihartsien kanssa - etupäässä ionisesti. Täten saavutetut palamattomuusominaisuudet ovat kuitenkin heikot. Niinpä esimerkiksi bisfenolien kanssa tapahtuvan esireaktion kautta valmistettujen hartsien LOI-arvot (Limiting Oxygen Index, rajoittava happikerroin) on 23,5 - 24 (DE-hakemusjulkaisu 2 538 675), ts. arvo, jollaisia tavataan täysin palavilla materiaaleilla, kuten villalla (LOI = 25), kun taas tunnetusti vaikeasti palavien materiaalien, kuten polysulfonin (LOI = 30), polyvinyylikloridin (LOI = 42), polyvinylideenikloridin (LOI = 60) ja polytetrafluorietaanin (LOI = 95), vastaavat arvot ovat olennaisesti korkeampia (D. W. v. Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam, Oxford, New York 1976, s. 526). Polyesterihartsien ja triglysidyylifosfaattien reaktiotuotteiden ollessa kyseessä (JP-hakemusjulkaisu 50- 043 221) täytyy jopa lisätä halogeeniyhdisteitä ja antimonitrioksidia polyesterikuitujen tekemiseksi vaikeasti palaviksi.

Myöskään kovetuksessa saatujen muotomassojen termis-mekaaniset ominaisuudet eivät ole riittäviä. Niinpä esimerkiksi kovetettaessa amiineilla metyyliidiglysidyyli-fosfonaatista ja dikarboksyylihapoista koostuvia epoksidihartseja saadaan  $T_c$ -arvoksi 45 - 80 °C [katso Vysokomol.



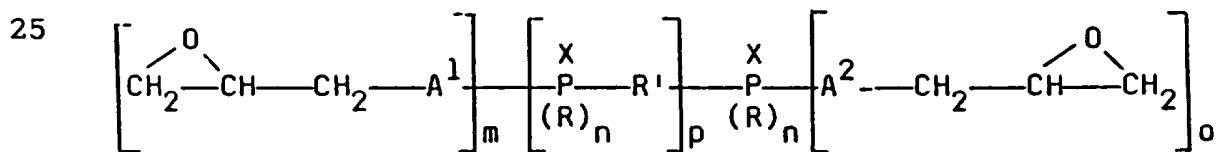
Soedin., sarja B, 29(1) (1987) 45 - 47]. Tämä sopii yhteen sen kokemuksen kanssa, että fosforihappoesteriryhmittymillä, sekä polymeeripääketjussa että myös sivuketjuissa, on periaatteessa pehmentävä ja siten lasiutumislämpötilaa  
5 alentava vaikutus [katso Journal of Macromolecular Science, C1 (1967, nro 1) 3 -].

Tämän keksinnön päämääränä on saada aikaan epoksidihartsiseoksia prepregien ja komposiittimateriaalien valmistamiseksi, jotka ovat hinnaltaan edullisia valmistaa, työstettävyydeltään vertailukelpoisia teknisessä käytössä olevien epoksidihartsien kanssa ja - ilman halogeeniyhdisteiden tai antimonitrioksidin lisäämistä - vaikeasti palavia, ts. vastaavat muotomassoja tai komposiittimateriaaleja, joiden UL 94V -luokka on V-0 ja joilla on mahdollisimman korkea lasiutumislämpötila (>>200 °C).  
10  
15

Tämä päämäärä saavutetaan keksinnön mukaisesti siten, että epoksidihartsiseokset sisältävät seuraavia komponentteja:

(A) fosforitonta aromaattista ja/tai heterosyklistä polyepoksidihartsia, mahdollisesti seoksena alifaattisen epoksidihartsin kanssa,  
20

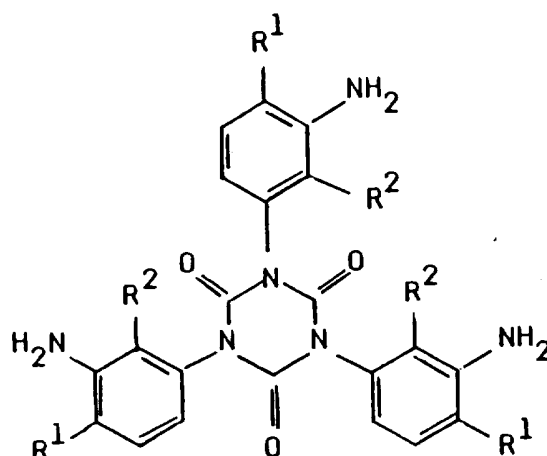
(B) epoksidiryhmiä sisältävää fosforiyhdistettä, jolla on seuraava rakenne:



30 jossa  $m = 0$  tai  $1$ ,  $n = 0, 1$  tai  $2$  ja  $o = 1, 2$  tai  $3$ , jolloin  $m + n + o = 3$ , ja  $p = 0, 1$  tai  $2$ ; X on vapaa elektronipari tai kaksoissidoksella liittynyt O- tai S-atomi; R on suoraan tai O- tai S-atomien kautta sitoutunut alkyyliryhmä, jossa on  $1 - 4$  C-atomia, alkenyyliiryhmä, jossa on  
35  $2 - 3$  C-atomia, aryyliiryhmä, kuten fenyyli-, alkoksifenyyli-

li-, nitrofenyyli-, naftyyli- tai bifenyyliryhmä, aralkyyli-  
 liryhmä, kuten bentsyyli- tai dialkyyliamino- tai alkyyli-  
 liaryyliaminoryhmä tai 3-trialkyyylisilyylipropyyliryhmä;  
 R' on O-, S-, fenyleeni-, dioksifenyleeni-, dioksinafty-  
 leeni-, (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, O-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>- tai O-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-siltaryhmä, jolloin  
 5 r = 1 - 3; ja kumpikin ryhmistä A<sup>1</sup> ja A<sup>2</sup>, jotka voivat olla  
 saman- tai erilaisia, on yksinkertainen sidos tai ryhmit-  
 tymää R<sup>1</sup> vastaava siltaryhmä; ja

(C) kovettimena aromaattista polyamiinia, jolla on seuraava  
 10 rakenne:



jossa kussakin kolmesta aromaattisesta osarakenteesta toi-  
 nen ryhmistä R<sup>1</sup> ja R<sup>2</sup> on H-atomi ja toinen alkyyli-  
 ryhmä.

On nimittäin havaittu täysin yllättävästi, että  
 25 käytettäessä edellä mainitun kaltaisten komponenttien, ts.  
 (fosforittomien) aromaattisten ja/tai heterosyklisten po-  
 lyepoksidihartsien, epoksidiryhmiä sisältävien fosforiyh-  
 disteiden ja polyamiinien (kovettimia), yhdistelmiä paran-  
 netaan selvästi saatujen reaktiohartsimuotomassojen pala-  
 mattomuusominaisuuksia ja myös mekaanista lujuutta. Lisäk-  
 30 si on yllättävästi havaittu, että keksinnön mukainen kom-  
 ponenttien A, B ja C yhdistelmä on työstettävissä halvalla  
 ja vertailukelpoisesti teknisessä käytössä olevien epoksi-  
 dihartsien kanssa tai jopa niitä paremmin. Tekniikan tason  
 35 mukaisesti välttämättömäksi kuvattua juoksevien tai ki-  
 teisten epoksidiryhmäpitoisten fosforiyhdisteiden esireak-

tiota bisfenolien tai dikarboksyylihapojen kanssa ei siten tarvita.

Polyepoksidihartsiksi, ts. polyglysidyyliyhdisteeksi, soveltuvat erityisesti seuraavat yhdisteet: aromaattiset polyglysidyylietterit, kuten bisfenoli A -diglysidyylietterit, bisfenoli F -diglysidyylietterit ja bisfenoli S -diglysidyylietterit, fenoli-formaldehydihartsien ja kresoli-formaldehydihartsien polyglysidyylietterit, resorsinoliglysidyylietterit ja tetrakis(p-glysidyylifenyyl)etaani, ftaali-, isoftaali- ja tereftaalihapon samoin kuin trimellitiinihapon polyglysidyylietterit, aromaattisten amiinien ja heterosyklisten typpiemästen N-glysidyyliyhdisteet, kuten N,N-diglysidyylianiliini, N,N,O-triglysidyyli-p-aminofenoli, triglysidyyli-isosyanuraatti ja N,N,N',N'-tetraglysidyyli-bis(p-aminofenyyl)metaani, hydantoiini-epoksidihartsit ja urasiili-epoksidihartsit samoin kuin useampiarvoisten alifaattisten alkoholien, kuten 1,4-butaanidiolin, trimetylolipropaanin ja polyalkyleeniglykolin di- ja polyglysidyyliyhdisteet. Komponentiksi A soveltuvat lisäksi myös muunnetut epoksidihartsit, esimerkiksi oksatsolidinonilla muunnetut epoksidihartsit. Tällaiset yhdisteet ovat ennestään tunnettuja [katso Angew. Makromol. Chem., 44 (1975) 151 - 163 ja US-patenttijulkaisu 3 334 110]; esimerkkinä mainittakoon bisfenoli A -diglysidyylietterin reaktituote difenyylimetaanidiisosyanaatin kanssa (sopivan nopeuttimen läsnä ollessa). Muina esimerkkeinä epoksidihartsien reaktiotuotteista mainittakoon epoksidihartsien reaktiotuotteet amiineilla muunnettujen bismaleiini-imidien kanssa. Polyepoksidihartsit voivat olla keksinnön mukaisissa epoksidihartsiseoksissa yksinään tai seoksina. Polyepoksidihartsina käytetään edullisesti epoksidoitua novolakkaa, edullisesti sellaista, joka sisältää alle 0,1 % hydrolysoitavissa olevaa halogeenia.

Myös komponenttia (B) voidaan käyttää yksittäisten yhdisteiden sekä myös useampien yhdisteiden seoksen muodossa. Komponentiksi B soveltuvat esimerkiksi seuraavat epoksidiryhmiä sisältävät fosforiyhdisteet, jotka samoin  
5 ovat ennestään tunnettuja: metyylidiglysidyylifosfonaatti, etyylidiglysidyylifosfonaatti, propyylidiglysidyylifosfonaatti, butyylidiglysidyylifosfonaatti, vinyylidiglysidyylifosfonaatti, fenyylidiglysidyylifosfonaatti ja bifenyylidiglysidyylifosfonaatti; metyylidiglysidyylifosfaatti,  
10 etyylidiglysidyylifosfaatti, n-propyylidiglysidyylifosfaatti, n-butyylidiglysidyylifosfaatti, isobutyylidiglysidyylifosfaatti, allyylidiglysidyylifosfaatti, fenyylidiglysidyylifosfaatti, p-metoksifenyylidiglysidyylifosfaatti, p-etoksifenyylidiglysidyylifosfaatti, p-propoksifenyylidiglysidyylifosfaatti,  
15 p-isopropyloksifenyylidiglysidyylifosfaatti, fenyyllitiodiglysidyylifosfaatti, triglysidyylifosfaatti, tris(glysidyylietyyli)fosfaatti, p-glysidyyli-fenyylietyyliyglysidyylifosfaatti ja bentsyyliyglysidyyli-tiofosfaatti.

20 Näiden yhdisteiden synteesi tapahtuu esimerkiksi saattamalla fosfonihappo- tai fosforihappokloridit reagoimaan glysidolin kanssa [katso Zh. Obshch. Khim., 54 (1984, nro 10) 2404 -], saattamalla fosforihappo tai fosfonihapot reagoimaan epikloorihydriinin kanssa (JP-hakemusjulkaisu  
25 51- 143 620) tai epoksidoimalla fosforiyhdisteitä, jotka sisältävät ryhmiä, joissa on olefiinisia kaksoissidoksia (US-patenttijulkaisu 2 856 369).

Komponenttien A ja B sekoitussuhde voi vaihdella laajalla alueella haluttujen ominaisuuksien mukaan. Tiettyjen käyttötarkoitusten yhteydessä on jopa mahdollista jättää komponentti A kokonaan pois. Keksinön mukaisissa epoksidihartsiseoksissa A:n ja B:n välinen sekoitussuhde on edullisesti 10:1 - 1:10, edullisemmin 4:1 - 1:4 ja erityisesti 2:1 - 1:2.

Keksinnön mukaisissa epoksidihartsiseoksissa kovettimina toimivat aromaattiset polyamiinit ovat osaksi ennalta tunnettuja. Polyamiineja, joilla on esitetty rakenne, jossa  $R^1 =$  alkyyli ja  $R^2 = H$ , kuvataan EP-hakemusjulkaisussa O 274 646. Niitä valmistetaan trimerisoimalla 2,4-di-isosyanaattialkyylibentseenejä ja hydrolysoimalla sen jälkeen jäljellä olevat isosyanaattiryhmät. Yhdisteitä, joissa  $R^1 = H$  ja  $R^2 =$  alkyyli, valmistetaan vastaavasti trimerisoimalla 2,6-di-isosyanaattialkyylibentseenejä ja hydrolysoimalla sen jälkeen. Keksinnön mukaisissa epoksidihartsiseoksissa voidaan komponenttina C käyttää sekä kumpaakin edellä mainittua lajia olevia polyamiineja että myös näiden yhdisteiden seoksia. Lisäksi voidaan käyttää myös polyamiineja, joita saadaan trimerisoimalla 2,4- ja 2,6-di-isosyanaattialkyylibentseenien seoksia ja hydrolysoimalla sen jälkeen trimeriaatti. Mainitunlaisia seoksia on saatavissa teollisesti ja ne mahdollistavat kovetinkomponenttien taloudellisesti edullisen valmistuksen.

Isosyanaattiryhmiä sisältävien trimerisointituotteiden hydrolyysin yhteydessä voi tapahtua myös isosyanaattiryhmien ja aminoryhmien välinen reaktio. Tällöin saadaan hydrolyysireaktion sivutuotteina urearyhmittyjä sisältäviä heterosyklisiä polyamiineja. Tällaisia polyamiineja voidaan käyttää keksinnön mukaisissa epoksidihartsiseoksissa lisäkovetinkomponentteina, ts. seoksina varsinaisten kovetinkomponenttien kanssa. Varsinaisten kovettimien tai mainitunlaisten kovetinseosten lisäksi voidaan epoksidihartsiseoksissa käyttää myös muunlaisia aromaattisia polyamiineja, kuten 4,4'-diaminodifenyyylimetaania ja 4,4'-diaminodifenyyylisulfonia ja/tai muita heterosyklisiä polyamiineja. Tällaisten polyamiinien osuus kovetinseoksesta on yleensä korkeintaan 30 paino-%.

Käytettyjen funktionaalisten epoksidiryhmien (komponentit A ja B) ja funktionaalisten amiinivetyryhmien NH (komponentti C) välinen suhde voi keksinnön mukaisissa

epoksidihartsiseoksissa olla 0,9:1 - 1,5:1, edullisesti 0,9:1 - 1,1:1 ja edullisemmin noin 1:1.

Prepregien valmistamiseksi liuotetaan yksittäiset komponentit erikseen tai yhdessä hinnaltaan edullisiin liuottimiin, kuten asetoniin, metyylietyyliketoniin, etyyliasetattiin, metoksetanoliin tai dimetyyliformamidiin tai tällaisten liuottimien seoksiin, yhdistetään mahdollisesti yhdeksi liuokseksi ja käsitellään sopivissa kyllästyslaitteistoissa, ts. käytetään epäorgaanisista tai orgaanisista materiaaleista, kuten lasista, metallista, mineraaleista, hiilestä, aramidista, polyfenylenisulfidista tai selluloosasta, koostuvien kuitujen samoin kuin niistä valmistettujen kudosten tai kuitumattojen kyllästämiseen tai levyainesten, kuten metallifolioiden tai muovikalvojen, päällystämiseen. Kyllästetyt tai päällystetyt lujite-  
materiaalit tai täytekomponentit kuivataan sitten korotetussa lämpötilassa, jolloin toisaalta liuotin poistuu ja toisaalta tapahtuu polyeoksidihartsin esipolymeroituminen. Kaiken kaikkiaan tällä tavalla saadaan aikaan kulujen ja saavutettavissa olevien ominaisuuksien erinomaisen edullisen suhde.

Edellä kuvatulla tavalla valmistetut pinnoitteet ja prepregit tarttumattomia ja kestävätkä varastointia huoneen lämpötilassa vähintään 3 kuukautta, ts. ne ovat riittävän varastoinninkestäviä. Ne voidaan muovata jopa lämpötilassa 200 °C komposiittimateriaaleiksi, joille on ominaista korkea lasiutumislämpötila, 250 - 300 °C, ja hyvät luontaiset palamattomuusominaisuudet. Jos täytemateriaalina käytetään esimerkiksi lasikudosta, jonka massaosuus on 60 - 62 %, saavutetaan UL 94V:n mukaisessa polttokokeessa ilman halogeeniyhdisteiden tai muiden palamista estävien lisäaineiden lisäämistä koekappaleilla, joiden seinämäpaksuus on 1,6 mm tai jopa vain 0,8 mm, varma luokitusarvo V-0. Tällöin osoittautuu erityisen edulliseksi, ettei muodostu syövyttäviä eikä erityisen myrkyllisiä hajoamistuot-

teita ja että savunkehitys on paljon vähäisempää verrattuna muihin polymeerimateriaaleihin, erityisesti bromipitoisiin epoksidihartsimuotomassoihin.

Kovetetuille komposiittimateriaaleille on ominaista laajalla lämpötila-alueella vakiona pysyvä pieni lämpölaajenemiskerroin samoin kuin hyvä kemikaalienkestävyys, korroosionkestävyys, pieni veden imevyys ja sangen hyvät sähköiset ominaisuudet; tarttuvuus lujite- tai sidemateriaaleihin on erinomainen. Käyttämällä mainitunlaisia lujitemateriaaleja saadaan prepregejä mekaanisesti suuria rasi-  
10 tuksia kestäviä rakennemateriaaleja varten. Nämä rakennemateriaalit soveltuvat käytettäväksi esimerkiksi koneenkennuksessa, ajoneuvojen valmistuksessa, lentotekniikassa ja sähkötekniikassa, esimerkiksi piirilevyjen valmistukseen tarkoitettuina lujitemuoviesituotteina, erityisesti  
15 myös monikerroskytkentöjen valmistuksessa.

Erityisen edullista piirilevymateriaalin käyttämisen kannalta on hyvä tarttumiskyky kuparisiin johdinratoihin, hyvä kestävyys delaminoitumisen suhteen ja erinomainen työstettävyys, joka esimerkiksi läpikytkentäreikien  
20 poraamisen yhteydessä ilmenee siten, että saadaan moitteettomia porausreikiä ja poran kulumisen on vähäistä. Siten keksinnön mukaisesti valmistettujen materiaalien ollessa kyseessä voidaan valmistaa kaksi- ja useampikerroksisia piirilevyjä varmemmin ja edullisemmin kuin tekniikan nykytasoa vastaavista materiaaleista. Piirilevytekniikassa tällä hetkellä laajasti käytettyjen FR4-materiaalien ollessa kyseessä täytyy aukot syövyttää puhtaiksi  
25 kuparikerrosten liittämiseksi sähköä johtavalla tavalla. Polyimidipohjaisten piirilevymateriaalien yhteydessä täytyy materiaalin korkeamman hinnan ja kalliimman valmistustekniikan lisäksi ottaa huomioon poran voimakkaampi kuluminen.

Keksintöä valaistaan vielä tarkemmin suoritusmuoto-  
35 esimerkkien avulla.

**Esimerkki 1****Prepregien valmistus**

Liuokseen, joka sisältää A massaosaa (mo) epoksi-  
 doitua novolakkaa (epoksidiluku 0,57) B massaosassa etyy-  
 limetyyliketonia, lisätään liuos, joka sisältää C massa-  
 5 osaa polyamiinia, joka on valmistettu trimerisoimalla to-  
 lueeni-2,4-di-isosyanaatin ja tolueeni-2,6-di-isosyanaatin  
 seos suhteessa 4:1 ja hydrolysoimalla sitten tuotteeksi,  
 10 jonka NH<sub>2</sub>-pitoisuus on 8,7 %, D massaosassa etyyylimetyyli-  
 ketonia, sekä E massaosaa fenyylidiglysidyylifosfonaattia  
 [valmistusta kuvataan julkaisussa Zh. Obshch. Khim. 54  
 (1984, nro 109) 2404 -]. Erilaisten epoksidihartsiseosten  
 koostumukset esitetään taulukossa 1. Näillä seoksilla kyl-  
 lästettiin jatkuvatoimisesti lasikudoksia (palttinasidos,  
 15 neliömassa 197 g/m<sup>2</sup>) ja kuivattiin pystykuivauslaitteessa  
 lämpötilassa 50 - 130 °C. Siten valmistetut pregregit ovat  
 tarttumattomia ja kestävät varastointia huoneen lämpöti-  
 lassa yli 3 kuukautta.

20

**TAULUKKO 1**

Kokeen nro	1	2	3	4	5
<b>Komponentit:</b>					
A (MO)	66	48	42	34	0
25 B (MO)	18	16	14	11	0
C (MO)	34	36	36	36	40
D (MO)	34	28	28	24	34
E (MO)	0	16	22	30	60
<b>Prepregi:</b>					
30 Liuotin jäännös- pitoisuus (%)	0,5	0,4	0,3	0,3	<0,2
<b>Loppugeeliytysaika lämpötilassa</b>					
170 °C (s)	47	60	65	71	61



Vertailujen tekemiseksi tekniikan tasoa vastaavien tuotteiden kanssa, korvattiin lisäkokeessa polyamiini teknisesti tähän asti käytetyllä kovettimella, disyaanidiamidilla. Tämän tekemiseksi lisättiin 60 massaosaan fenyyli-  
5 diglysidyylifosfonaattia liuos, joka sisälsi 9 massaosaa disyaanidiamidia 15 massaosassa dimetyyliformamidia, ja 0,9 massaosaa dimetyyllibentsyyliamiinia. Siten valmistetulla liuoksella yritettiin kyllästää lasikudosta (palttin-  
10 nasidos, neliömassa 197 g/m<sup>2</sup>) jatkuvatoimiseksi ja johtaa tuote lämpötilassa 50 - 160 °C olevan pystykuivauslaitteen läpi. Kävi kuitenkin ilmi, ettei vetonopeuden ja lämpötilakäyrän muuttamisesta huolimatta ollut mahdollista valmistaa prepregejä, koska hartsi muuttui helposti juoksevaksi kuivausolosuhteissa ja virtasi pois lasikudokselta.  
15 Kokeet osoittivat, että tippuvaa hartsia, josta liuotinjäännökset ovat poistuneet, ei pystytä kovettamaan kuivauskaapissa edes pitämällä sitä 45 min lämpötilassa 160 °C ja sen jälkeen 120 min lämpötilassa 180 °C. Siksi luovutettiin tämän järjestelmän tarkemmasta tutkimisesta.

## 20 **Esimerkki 2**

### **Laminaatin valmistus**

Puristetaan aina 8 esimerkin 1 mukaisesti valmistettua prepregiä puristimessa lämpötilassa 175 °C ja paineella 7 MPa. 1,6 mm:n paksuiset laminaatit poistetaan  
25 min:n kuluttua puristimesta ja jälkikovetetaan sitten 2 tuntia lämpötilassa 200 °C. Tällä tavalla valmistetuista kappaleista mitataan lasiutumislämpötila (T<sub>g</sub>) ja palavuus UL 94V:n mukaisesti. Nämä arvot on koottu taulukkoon 2 (kokeiden numerot vastaavat esimerkin 1 kokeiden numeroita).  
30 ta).

TAULUKKO 2

Kokeen nro	1	2	3	4	5	
<b>Mittaustulokset:</b>						
5	T <sub>g</sub> (°C)	230	250	260	260	260
	UL 94V-luokituksen mukainen kesimääräinen paloaika (s)	>40	4,5	1,4	<1	0
		ei	V-0	V-0	V-0	V-0
		mahdollinen				

10

**Esimerkki 3****Piirilevypohjamateriaalin valmistus**

Rakenteet, joista kukin sisälsi 8 kerrosta esimerkin 1 mukaisesti valmistettua prepregiä, peitetään ylä- ja alapinnaltaan kuparifoliolla (paksuus 18 µm) ja puristetaan 30 min lämpötilassa 175 °C paineella 7 MPa. Tätä niin kutsuttua pohjamateriaalia jälkikövetetaan sitten 2 tuntia uunissa lämpötilassa 200 °C. Taulukossa 3 esitetään tästä materiaalista mitatut koestusarvot (kokeiden numerot vastaavat esimerkin 1 mukaista numerointia).

20

TAULUKKO 3

Kokeen nro	2	3	4	
<b>Mittaustulokset:</b>				
5	Tarttuvuus Cu-kalvoon huoneen- lämpötilassa (N/mm)	1,5	1,6	1,6
	Kuulatesti kerrosten sitoutumisen arvioimiseksi	+	+	+
	Juottokylpytesti, 288 °C/20 s	+	+	+
10	Veden imeytyminen (mg)	14	16	16
	Pintavastus (ohmia)	8,10 <sup>13</sup>	8,10 <sup>13</sup>	8,10 <sup>13</sup>
	Eristevakio (1 MHz)	4,82	4,88	4,85
	IEC 249-1:n mukainen keskimääräinen paloaika (s)	2,4	1,2	≤ 1
15	DIN 53488:n mukainen leikattavuus	+	+	+
	Porankulumiskoe	+	+	+
<b>Cu-kerrosrakenteen muodostuksen jälkeen:</b>				
	IPC-B-25:n mukainen pintakorrosio	+	+	+
20	IEC 249-1:n leikkausreunan korrosio	+	+	+
	("+" = läpäisee)			

**Esimerkki 4**

38 massaosaa epoksidoitua novolakkaa (epoksidiluku 0,57) liuotetaan 14 massaosaan etyyliketonia ja lisätään liuos, joka sisältää 14 massaosaa esimerkin 1 mukaisesti valmistettua polyamiinia (NH<sub>2</sub>-pitoisuus 8,7 %) 30 massaosassa etyyliimetyyliketonia, sekä 22 massaosaa triglysidyylifosfaattia [valmistusta kuvataan julkaisussa Plaste und Kautschuk 9 (1964) 515 -]. Saadusta liuoksesta valmistetaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla prepregi. Prepregin liuotinjäännöspitoisuus on 0,3 % ja geeliytymisaika 35 s lämpötilassa 170 °C. Prepregi ovat kuivauksen jälkeen liimaantumattomia ja säilyvät huoneen lämpötilassa muuttumattomina yli 3 kuukautta.

Puristetaan kulloinkin 8 prepregiä puristimessa lämpötilassa 175 °C paineella 7 MPa. Laminaatit, joiden paksuus on 1,6 mm, poistetaan 10 min:n kuluttua puristimesta ja jälkikövetetaan sitten 2 tuntia lämpötilassa 200 °C. Täten valmistettujen kappaleiden lasiutumislämpötila on 300 °C.

#### Esimerkki 5

80-%:iseen liuokseen, joka sisältää 175 massaosaa epoksidoitua novolakkaa (epoksidiluku 0,57) etyylimetyyliketonissa, lisätään 60-%:inen liuos, joka sisältää 183 massaosaa esimerkin 1 mukaista polyamiinia (NH<sub>2</sub>-pitoisuus 8,7 %) etyylimetyyliketonissa, sekä vaihtelevia massaosuuksia glysidyyli-ryhmäpitoista fosforiyhdistettä (katso taulukko 4). Täten saadulla liuoksella on useimmissa tapauksissa prepregien valmistuksen kannalta liian korkea viskositeetti ja siksi sitä laimennetaan suoraan kyllästyslaitteistossa lisäämällä sen verran etyylimetyyliketonia, että kyllästettäessä lasikudos (palttinasidos, neliömassa 197 g/m<sup>2</sup>) ja kuivaamalla sen jälkeen pystyasennossa lämpötilassa 50 - 130 °C saadaan prepregejä, joiden paksuus on 0,22 - 0,23 mm. Prepregit ovat kuivauksen jälkeen liimaantumattomia ja kestävät muuttumatta varastointia huoneen lämpötilassa yli 3 kuukautta.

Puristetaan kulloinkin 8 esituotetta puristimessa lämpötilassa 175 °C paineella 7 MPa. 1,6 mm:n paksuiset laminaatit poistetaan 10 min:n kuluttua puristimesta ja jälkikövetetaan sitten 2 tuntia lämpötilassa 200 °C. Taulukossa 4 esitetään laminaateista mitatut arvot.

TAULUKKO 4

Kokeen nro	6	7	8	9	10	11
<b>Prepregin valmistuksessa käytetyt komponentit:</b>						
Epoksidoitu novolakka (mo)	175	175	175	175	175	175
Polyamiini (mo)	183	183	183	183	183	183
Metyylidiglysydyylifosfaatti <sup>1)</sup> (Mo)	104	-	-	-	-	-
Etyylidiglysydyylifosfaatti <sup>1)</sup> (mo)	-	111	-	-	-	-
Metyylidiglysydyylifosfaatti <sup>2)</sup> (mo)	-	-	112	-	-	-
Etyylidiglysydyylifosfaatti <sup>2)</sup> (mo)	-	-	-	119	-	-
Fenyylidiglysydyylifosfaatti <sup>2)</sup> (mo)	-	-	-	-	143	-
p-metoksisfenyylidiglysydyylifosfaatti <sup>2)</sup> (mo)	-	-	-	-	-	158
<b>Laminaatin mittaustulokset:</b>						
Lasiutumislämpötila T <sub>g</sub> ( °C)	270	270	260	260	270	260
UL 94V:n mukainen keskimääräinen paloaika (s)	2,5	4,0	2,0	3,1	≤ 1	2,0
Luokitus	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

<sup>1)</sup> Katso Zh. Obshch. Khim. 54(10) (1984) 2404 tai CA 102(19) 166845d

<sup>2)</sup> Katso Isv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 9 (1967) 2006 tai CA 68(7) 29789d

**Esimerkki 6**

80-%:iseen liuokseen, joka sisältää vaihtelevia määriä epoksidihartsia (katso taulukko 5) etyylimetyyliketonissa, lisätään 60-%:inen liuos, joka sisältää 183 massaosaa esimerkin 1 mukaista polyamiinia ( $\text{NH}_2$ -pitoisuus 8,7 %) etyylimetyyliketonissa, ja 135 massaosaa fenyylidiglysidyylifosfonaattia. Siten saadun liuoksen viskositeetti on useimmissa tapauksissa liian korkea prepregien valmistamiseksi ja siksi että laimennetaan edelleen suoraan kyl-  
5 lästyslaitteistossa etyylimetyyliketonilla siten, että  
10 kyllästäväällä lasikudos (palttinasidos, neliömassa 197  $\text{g/m}^2$ ) ja kuivaamalla sitten pystyasennossa lämpötilassa 50 - 130 °C saadaan prepregejä, joiden paksuus on 0,22 - 0,23 mm. Prepregit ovat kuivauksen jälkeen liimaantumattomia ja kestävät muuttumatta säilytystä yli 3 kuukautta.

Puristetaan kulloinkin 8 prepregiä puristimessa lämpötilassa 175 °C ja paineella 7 MPa. Laminaatit, joiden paksuus on 1,6 mm, poistetaan 10 min:n kuluttua puristimesta ja jälkikövetetaan sitten 2 tuntia lämpötilassa  
15 200 °C. Taulukossa 5 esitetään näistä materiaaleista mitatut arvot.

TAULUKKO 5

Kokeen nro	12	13	14	15	16
<b>Prepregin valmistukseen käytetyt komponentit:</b>					
Epoksidoitu novolakka <sup>1)</sup> (mo)	185	93	-	-	-
Oksatsolidinonilla muunnettu epoksidihartsi <sup>2)</sup> (mo)	-	238	-	-	-
Bisfenoli A -diglysydyllieetteri <sup>3)</sup> (mo)	-	-	175	-	-
Bisfenoli F -diglysydyllieetteri <sup>4)</sup> (mo)	-	-	-	164	-
Hydantoiini-epoksidihartsi <sup>5)</sup> (mo)	-	-	-	-	175
Polyamiini (mo)	183	183	183	183	183
Fenyylidiglysydyllifosfonaatti (mo)	135	135	135	135	135
<b>Laminaatin mittaustulokset:</b>					
Lasiutumislämpötila T <sub>g</sub> ( °C)	275	215	260	255	270
UL 94V:n mukainen keskimääräinen paloaika (s)	1,2	4,2	2,2	1,5	3,0
Luokitus	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

1) Epoksidiiluku: 0,54; viskositeetti lämpötilassa 150 °C 600 cst

2) Epoksidiiluku: 0,21

3) Epoksidiiluku: 0,57; viskositeetti lämpötilassa 25 °C 4000 - 6000 mPa·s

4) Epoksidiiluku: 0,61; viskositeetti lämpötilassa 25 °C 1200 ± 100 mPa·s

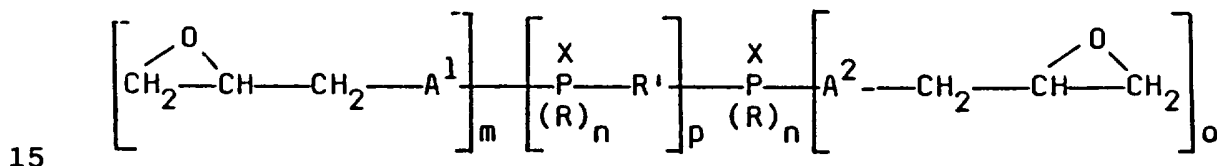
5) Epoksidiiluku: 0,57; viskositeetti lämpötilassa 80 °C 9000 mPa·s

## Patenttivaatimukset

1. Epoksidihartsiseoksia prepregien ja komposiit-  
timateriaalien valmistamiseksi, t u n n e t t u j a s i i -  
5 tä, että ne sisältävät seuraavia komponentteja:

(A) fosforitonta aromaattista ja/tai heterosyklistä  
polyepoksidihartsia, mahdollisesti seoksena alifaattisen  
epoksidihartsin kanssa,

10 (B) epoksidiryhmiä sisältävää fosforiyhdistettä,  
jolla on seuraava rakenne:



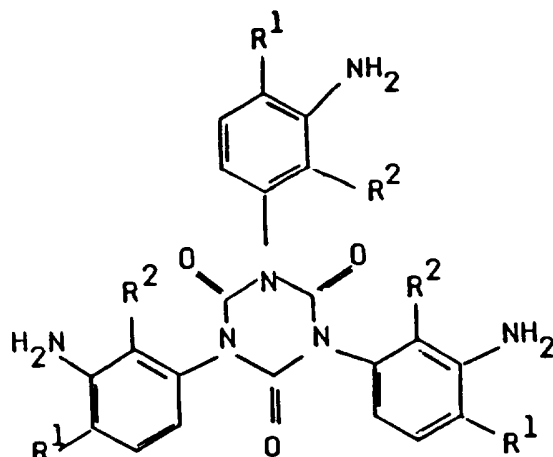
jossa  $m = 0$  tai  $1$ ,  $n = 0, 1$  tai  $2$  ja  $o = 1, 2$  tai  $3$ , jol-  
loin  $m + n + o = 3$ , ja  $p = 0, 1$  tai  $2$ ; X on vapaa elektro-  
nipari tai kaksoissidoksella liittynyt O- tai S-atomi, R  
20 on suoraan tai O- tai S-atomin kautta sitoutunut alkyyliryhmä,  
jossa on 1 - 4 C-atomia, alkenyyliiryhmä, jossa on  
2 - 3 C-atomia, aryyliiryhmä, aralkyyliiryhmä, dialkyyliami-  
no- tai alkyyliaaryyliaminoryhmä tai 3-trialkyyli-silyyli-  
propyyliiryhmä; R' on siltaryhmä O, S, fenyleeni, dioksife-  
nyleeni, dioksinaftyleeni,  $(\text{CH}_2)_r$ ,  $\text{O}-(\text{CH}_2)_r$  tai  $\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}$ ,  
25 jolloin  $r = 1 - 3$ ; ja kumpikin ryhmistä  $\text{A}^1$  ja  $\text{A}^2$ , jotka  
voivat olla saman- tai erilaisia, on yksinkertainen sidos  
tai ryhmittymää  $\text{R}^1$  vastaava siltaryhmä;

30 (C) kovettimena aromaattista polyamiinia, jolla on  
seuraava rakenne:



5

10



jossa kussakin kolmesta aromaattisesta osarakenteesta toinen ryhmistä  $R^1$  ja  $R^2$  on H-atomi ja toinen alkyyliryhmä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia epoksidihartsiseoksia, tunnettuja siitä, että komponentti B on fosforihapon di- tai triglysydyyliesteri tai näiden yhdisteiden seos.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia epoksidihartsiseoksia, tunnettuja siitä, että komponentti B on alkyyli- tai aryylifosfonihapon diglysydyyliesteri.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia epoksidihartsiseoksia, tunnettuja siitä, että komponentti B on fosforihapokkeen di- tai triglysydyyliesteri tai näiden yhdisteiden seos.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaisia epoksidihartsiseoksia, tunnettuja siitä, että komponentin A suhde komponenttiin B on 10:1 - 1:10, edullisesti 4:1 - 1:4.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisia epoksidihartsiseoksia, tunnettuja siitä, että funktionaalisten epoksidiryhmien ja funktionaalisten amiiniveytyryhmien välinen suhde on 0,9:1 - 1,1:1, edullisesti noin 1:1.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisia epoksidihartsiseoksia, tunnettuja siitä, että kom-

ponentti C on polyamiiniseos, joka valmistetaan trimeri-  
soimalla 2,4- ja 2,6-di-isosyanaattialkyylibentseenien  
seos ja hydrolysoimalla sen jälkeen.

5 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisia epok-  
sidihartsiseoksia, t u n n e t t u j a siitä, että kom-  
ponentti C on läsnä seoksessa kovettimina toimivien muiden  
aromaattisten ja/tai heterosyklisten polyamiinien kanssa.

10 9. Patenttivaatimuksen 8 mukaisia epoksidihartsi-  
seoksia, t u n n e t t u j a siitä, että komponentin C  
osuus kovetinseoksesta on vähintään 70 paino-%.

15 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaisia  
epoksidihartsiseoksia, t u n n e t t u j a siitä, että  
polyepoksidihartsi on epoksidoitu novolakka, jonka sisäl-  
tää edullisesti alle 0,1 paino-% hydrolysoitavissa olevaa  
halogeenia.

20 11. Prepregejä ja komposiittimateriaaleja, jotka  
perustuvat kuitujen, kuitumattojen tai kudosten tai levy-  
mäisten materiaalien muodossa oleviin epäorgaanisiin tai  
orgaanisiin lujitemateriaaleihin, t u n n e t t u j a  
siitä, että ne on valmistettu jonkin patenttivaatimuksen  
1 - 10 mukaisista epoksidihartsiseoksista.

25 12. Piirilevyjä, t u n n e t t u j a siitä, että  
ne on valmistettu prepregeistä, jotka on valmistettu lasi-  
kuitukudoksista ja jonkin patenttivaatimuksen 1 - 10 mu-  
kaisista epoksidihartsiseoksista.

..

:.  
..

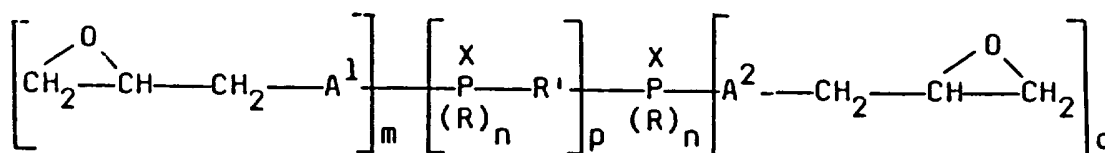
:.

## Patentkrav

1. Epoxidhartsblandningar för framställning av prepregs och kompositmaterial k ä n n e t e c k n a d e av, att de innehåller följande komponenter:

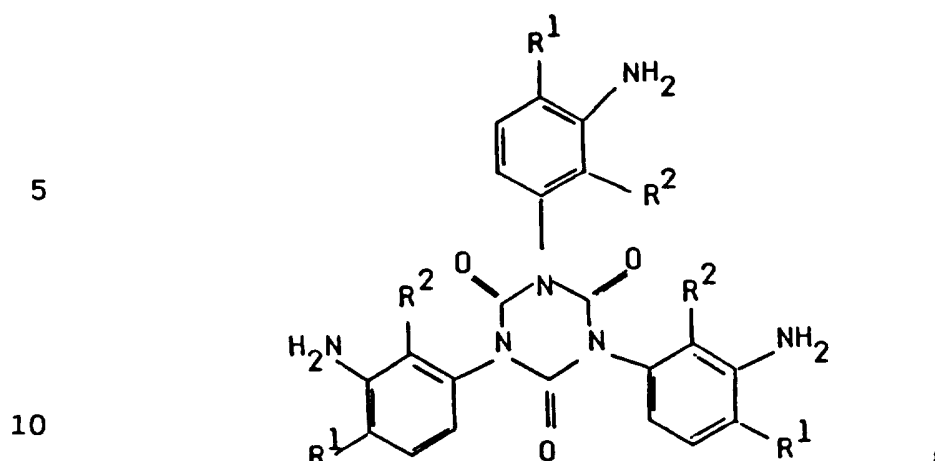
(A) ett fosforfritt, aromatiskt och/eller heterocykliskt polyepoxidharts, eventuellt i blandning med alifatiskt epoxidharts,

(B) en fosforförening som innehåller epoxidgrupper och som har följande struktur



vari  $m = 0$  eller  $1$ ,  $n = 0, 1$  eller  $2$  och  $o = 1, 2$  eller  $3$ , varvid  $m + n + o = 3$ , och  $p = 0, 1$  eller  $2$ ; X är ett fritt elektronpar eller en genom en dubbelbindning bunden O- eller S-atom, R är en direkt eller genom O- eller S-atomen bunden alkylgrupp med 1 - 4 C-atomer, en alkenylgrupp med 2 - 3 C-atomer, arylgrupp, aralkylgrupp, dialkylamino- eller alkylarylamino-grupp eller 3-trialkyl-silyl-propyl-grupp; R' är en bryggrupp O, S, fenylen, dioxifenylen, dioxinaftilen,  $(\text{CH}_2)_r$ ,  $\text{O}-(\text{CH}_2)_r$  eller  $\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}$ , varvid  $r = 1 - 3$ ; och båda grupperna  $\text{A}^1$  och  $\text{A}^2$ , vilka kan vara lika eller olika, är en enkelbindning eller en bryggrupp som motsvarar grupperingen  $\text{R}^1$ ;

(C) som härdare en aromatisk polyamin med följande struktur:



15 vari den ena av grupperna  $R^1$  och  $R^2$  i var och en av de tre aromatiska delstrukturerna är en H-atom och den andra är en alkylgrupp.

2. Epoxidhartsblandningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av, att komponenten B är en di- eller triglycidylester av fosforsyra eller en blandning av dessa föreningar.

20 3. Epoxidhartsblandningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av, att komponenten B är en diglycidylester av en alkyl- eller arylfosforsyra.

25 4. Epoxidhartsblandningar enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av, att komponenten B är en di- eller triglycidylester av fosforsyrlighet eller en blandning av denna föreningar.

30 5. Epoxidhartsblandningar enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d e av, att förhållandet mellan komponenten A och komponenten B är 10:1 - 1:10, företrädesvis 4:1 - 1:4.

35 6. Epoxidhartsblandningar enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d e av, att förhållandet mellan de funktionella epoxidgrupperna och de funktionella aminvätegrupperna är 0,9:1 - 1,1:1, företrädesvis cirka 1:1.

7. Epoxidhartsblandningar enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d e av, att komponenten C är en polyaminblandning framställd genom trimerisering av en blandning av 2,4- och 2,6-di-isocyanatalkylbensener och efterföljande hydrolys.

8. Epoxidhartsblandningar enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d e av, att komponenten C är närvarande i blandningen med andra aromatiska och/eller heterocykliska polyaminer som verkar som härdare.

9. Epoxidhartsblandningar enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d e av, att komponentens andel C i härdarblandningen är minst 70 vikt-%.

10. Epoxidhartsblandningar enligt något av patentkraven 1 - 9, k ä n n e t e c k n a d e av, att polyepoxidhartset är en epoxierad novolack, som innehåller företrädesvis mindre än 0,1 vikt-% hydrolyserbar halogen.

11. Prepregs och kompositmaterial baserade på oorganiska eller organiska armeringsmedel i form av fiber, fiberflor eller vävnader eller skivartade material, k ä n n e t e c k n a d e av, att de är framställda av epoxidhartsblandningar enligt något av patentkraven 1 - 10.

12. Mönsterkort, k ä n n e t e c k n a d e av, att de är framställda av prepregs som är framställda av glasfibervävnader och epoxidhartsblandningar enligt något av patentkraven 1 - 10.