

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



URZĄD
PATENTOWY
RP

OPIS PATENTOWY 153344

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 87 12 07 /P. 269312/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 89 06 12

Opis patentowy opublikowano: 1991 08 30

Int. Cl.⁵ C08G 59/18
C08L 63/00

**CZYTELNIKA
OGÓLNA**

Twórcy wynalazku: Zygmunt Specjał, Wiesław Szeja, Zbigniew Prusowski,
Tadeusz Żak, Andrzej Koszorek, Tadeusz Bieg, Jerzy Słaby,
Janusz Królikowski, Tadeusz Gruca, Barbara Byrska

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. W.Pstrowskiego,
Gliwice /Polska/;
Centrum Naukowo-Produkcyjne Mikroelektroniki
Hybrydowej i Rezystorów "Unitra-Telpod",
Kraków /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ELASTYCZNYCH KOMPOZYCJI EPOKSYDOWYCH STOSOWANYCH DO HERMETYZACJI UKŁADÓW ELEKTRONICZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastycznych kompozycji epoksydowych stosowanych do hermetyzacji układów elektronicznych mających zastosowanie zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym.

Znane jest stosowanie elastycznych kompozycji epoksydowych w celu hermetyzacji układów elektronicznych. Typowa kompozycja hermetyzacyjna zawiera dianową żywicę epoksydową, aktywny czyli zawierający grupy epoksydowe rozcieńczalnik, aktywny lub nieaktywny czyli nie zawierający grup epoksydowych środków uelastyczniających, utwardzacz i wypełniacz. W niektórych kompozycjach stosuje się ponadto środki odpieniające i przyspieszające procesu utwardzania. Stosowane w tych kompozycjach nieaktywne środki uelastyczniające takie jak np. ftalan n-dibutyli nie wbudowują się w układ i są wymywane przez chemikalia, co zmniejsza odporność chemiczną kompozycji po utwardzeniu, dlatego powszechnie stosuje się aktywne jedno i dwu-epoksydowe pochodne zwierzęcych i roślinnych kwasów tłuszczowych, poliestrodioli czy polietero-dioli charakteryzujących się długimi łańcuchami alifatycznymi zawierającymi 10-50 atomów węgla w cząsteczce. Znany jest również sposób uelastyczniania kompozycji epoksydowych przez stosowanie jako utwardzaczy amin lub poliamin alifatycznych o łańcuchach zawierających 5-20 atomów węgla w cząsteczce, lub poliaminoamidów otrzymywanych przez dimeryzację kwasów tłuszczowych, a także polibezwodników kwasów alifatycznych o 5-15 atomach węgla w cząsteczce, przy czym masa cząsteczkowa poliaminoamidów czy polibezwodników wynosi 500-1000. /Zbigniew Brojer, Zofia Hertz, Piotr Penczek: Żyvice epoksydowe WNT 1982 str. 220-237/.

Z uwagi na wymagany mały skurcz kompozycji epoksydowych podczas utwardzania wynoszący nie więcej niż 0,5-1% stosuje się w kompozycjach wypełniacze. Typowymi znanymi i stosowanymi wypełniaczami są mączki alundowe, porcelanowe, kwarcowe. Dodatkową zaletą stosowania

wypełniaczy jest zmniejszanie rozszerzalności liniowej żywicy, co podwyższa jej odporność na szoki termiczne w zakresie temperatur -40 do $+125^{\circ}\text{C}$ oraz modyfikacja rozszerzalności liniowej kompozycji do rozszerzalności termicznej obudowy układu elektronicznego /P. Rozdział Tworzywa sztuczne w elektronice WNT 1973 str. 94-99/.

Znanym sposobem uelastyczniania żywic epoksydowych /Polimery 1980, 25, 224/ jest zastosowanie oligomerów dwuepoksydowych, które są produktami poliaddycji małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej z kwasami poliestrodwukarboksylowymi zawierającymi ponad 20 grup CH_2 - w łańcuchu, aminowe środki sieciujące i solubilizatory, którymi są małowcząsteczkowe dwuepoksydy z alfa i omega dioli.

Innym sposobem otrzymywania elastycznej kompozycji epoksydowej jest stosowanie alifatycznej żywicy epoksydowej otrzymywanej z glikoli i poliglikoli jak to wynika z japońskiego opisu patentowego nr 27 413 z 1987 roku czy artykułu w Polimerach 1974, 19, 186. Znane są również z opisu patentowego PRL nr 70 276 kompozycje zawierające wiązania amino-eterowe powodujące zwiększenie elastyczności żywicy, czy też stosowanie celem uelastycznienia kompozycji jako utwardzaczy polibezwodników alifatycznych, przy czym sam bezwodnik zawiera 5 - 15 atomów węgla w łańcuchu, a polibezwodniki czy ich kopolimery charakteryzują się masą cząsteczkową rzędu 700-1000, co pozwala jak to wynika z opisu patentowego PRL nr 68 340 na obniżenie temperatury zeszklenia utwardzonej kompozycji do przedziału od $+30$ - -10°C . Innym wreszcie sposobem zwiększenia elastyczności kompozycji jest jak wynika z opisu patentowego PRL nr 62 519 stosowanie żywic zawierających wiązania polisiarczkowe.

W zależności i od rodzaju stosowanej żywicy, utwardzacza, środka uelastyczniającego, a także parametrów samego procesu utwardzania, otrzymuje się kompozycje epoksydowe charakteryzujące się różnymi temperaturami zeszklenia, opornością na chemikalia, czy przyczepnością do hermetyzowanego układu. Z uwagi na konieczność stosowania w układach elektronicznych mających zastosowanie w motoryzacji kompozycji wytrzymujących szoki termiczne w przedziale -40 do $+125^{\circ}\text{C}$, charakteryzujących się ponadto szczelnością, skurczem termicznym poniżej 0,5%, odpornością na agresywne chemikalia, czy mgłą solną nie zdają egzaminu powyżej podane rozwiązania opracowane przy uwzględnieniu aktualnego stanu techniki. Nie jest bowiem wskazane stosowanie w kompozycji alifatycznych żywic epoksydowych, z uwagi na ich niedostateczną odporność na chemikalia w szczególności na agresywne działające rozpuszczalniki. Nie mogą też być stosowane polibezwodniki kwasów alifatycznych, czy też poliaminoamidy otrzymywane na bazie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych, z uwagi na ich małą reaktywność co zmusza albo do stosowania wysokich temperatur utwardzania kompozycji /powyżej 100°C /, co powoduje uszkodzenie hermetyzowanych podzespołów elektronicznych, albo stosowanie przyspieszaczy procesu, które mają jednak tę wadę, że skracają żywotność kompozycji w temperaturze pokojowej w wyniku samorzutnego żelowania żywicy, co uniemożliwia ciągłą pracę linii produkcyjnej w szczególności automatycznych dozowników. Stosowanie do uelastyczniania nienasyconych poliestrów jako dodatków zwiększa skurcz cieplny żywicy przy jej utwardzaniu co może doprowadzić do rozhermetyzowania układów. Inne rozwiązania z powodu niewłaściwej reologii kompozycji nie mogą być brane pod uwagę mimo swej poprawności w warunkach przemysłowych.

Sposób wytwarzania elastycznych kompozycji epoksydowych stosowanych do hermetyzacji układów elektronicznych mających zastosowanie zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym na bazie dianowych żywic epoksydowych, z utwardzaczami typu adduktów poliamin alifatycznych z małowcząsteczkowymi żywicami epoksydowymi oraz poliaminoamidów, zawierającymi wypełniacz, aktywny dwu i wieloepoksydowy środek uelastyczniający oraz środek odpieniający charakteryzuje się tym, że stosuje się dianową żywicę epoksydową o masie cząsteczkowej 340-600 i liczbie epoksydowej 0,40-0,56 jako utwardzacz mieszaninę jej adduktu z poliaminami alifatycznymi oraz poliaminoamidy, przy czym udział poliaminoamidów wynosi 20-80%, jako wypełniacz mieszaniny rozdrobnionego do wielkości ziaren poniżej 40 mikrometrów alundu, porcelany czy kwarcu, a jako aktywny rozcieńczalnik mieszaninę dwu i wieloepoksydowych pochodnych estrów poliooksyetylenowych trójglicerydów kwasów tłuszczowych o masie cząsteczkowej 1000-3000, zawierających grupy hydroksylowe oraz glikoli polioksyetylenowych o masie cząsteczkowej 300-1000 i polioksypropylenodioli oraz trioli o masie cząsteczkowej 1000-4000, przy czym udział

trójglicerydów w mieszaninie wynosi 10-40%, glikoli 30-70%, a polioksypropyleno i etyleno dioli i trioli 10-30%. Korzystnym jest również użycie w kompozycji na 1 część wagową dianowej żywicy epoksydowej 0,5-1,0 części wagowej utwardzacza, 0,50-1,50 części wagowej wypełniacza, 0,10-0,50 części wagowej środka uelastyczniającego, 0,005-0,01 środka odpieniającego w postaci żywicy silikonowej oraz 0,10-0,20 części wagowej aktywnego jednoepoksydowego rozcieńczalnika będącego epoksydową pochodną alifatycznych alkoholi o 4-8 atomach węgla w łańcuchu.

Opisany wyżej sposób wytwarzania elastycznych kompozycji epoksydowych pozwala na uzyskanie kompozycji o trwałości rzędu 6-20 godzin, umożliwiającej ciągłą pracę urządzenia dozującego, dzięki zastąpieniu przyspieszacza dodatkiem adduktu amin alifatycznych z małowcząsteczkowymi żywicami epoksydowymi, co dodatkowo pozwala obniżyć temperaturę utwardzania kompozycji i zmniejszyć ryzyko uszkodzenia podzespołów elektronicznych, lepkości 500-1000 mPaxs pozwalającej na wniknięcie kompozycji hermetyzującej we wszystkie części układu, co daje gwarancję szczelności kompozycji zabezpieczającej, dzięki zastosowaniu specjalnie dobranej mieszanki aktywnych rozcieńczalników obniżających lepkość kompozycji.

Utwardzona kompozycja charakteryzuje się nie tylko niską temperaturą zeszklenia poniżej 20°C, co daje dużą jej elastyczność, ale i niskim skurczem dzięki obecności w kompozycji grup epoksydowych o różnej reaktywności utwardzających się w różnych temperaturach i z różnym efektem cieplnym. Opisana powyżej kompozycja charakteryzuje się ponadto dobrą adhezją do obudów układów, umożliwiającą pełną ich hermetyzację, odpornością na działanie chemikaliów agresywnych, dzięki wysokiemu stopniowi usieciowania utwardzonej kompozycji, możliwością pracy w zakresie temperatur -40 do +125°C i rozszerzalności liniowej zbliżonej do rozszerzalności liniowej obudowy dzięki zastosowaniu wypełniacza w postaci mieszaniny mączki alundowej, porcelanowej i kwarcowej.

Poniżej podano przykłady wytwarzania kompozycji wraz z jej niektórymi własnościami.

P r z y k ł a d I. Kompozycję epoksydową do hermetyzacji elektronicznych układów stosowanych w przemyśle motoryzacyjnym sporządzono o składzie: 1 części wagowej małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej o masie cząsteczkowej 390 i liczbie epoksydowej 0,52 ; 0,6 części wagowej poliaminoamidu o masie cząsteczkowej 500 i liczbie aminowej 320 ; 0,2 części wagowej adduktu trójetylenoczteroaminy z wyżej wymienioną żywicą epoksydową; 0,5 części wagowej wypełniacza alundowego; 0,5 części wagowej wypełniacza porcelanowego, przy czym wypełniacz jest rozdrobniony tak, że wielkość ziaren nie przekracza 40 mikrometrów, 0,005 środka odpieniającego /żywica silikonowa/ oraz 0,50 części wagowej aktywnego uelastyczniającego rozcieńczalnika, którym jest mieszanina w stosunku 1:1:1 di i triepoksydowych pochodnych estru polioksyetylenowego trójglicerydu kwasu rycynolowego o masie cząsteczkowej 2800, polioksyetylenoglikolu o masie cząsteczkowej 600 i polioksypropylenotriolu o masie cząsteczkowej 3500.

Kompozycję utwardzano w temperaturze 85°C przez 60 minut uzyskując zalawę charakteryzującą się temperaturą zeszklenia poniżej 10°C i skurczem cieplnym poniżej 0,5% oraz odpornością na agresywne rozpuszczalniki w szczególności metyloetyloketon.

P r z y k ł a d II. Kompozycję epoksydową sporządzono identycznie jak w przykładzie I, zwiększając jedynie udział epoksydowych pochodnych polioksyetylenoglikolu o masie cząsteczkowej 600 do 50% ilości całkowitej rozcieńczalnika aktywnego, a zmniejszając do 25% udział epoksydowych pochodnych pozostałych komponentów co obniża lepkość kompozycji do 500 mPaxs i przedłuża żywotność kompozycji z 8 do 12 godzin bez pogorszenia skurczu liniowego, czy podwyższenia temperatury zeszklenia utwardzonej kompozycji, przy zachowaniu identycznych parametrów procesu utwardzania.

P r z y k ł a d III. Kompozycję epoksydową sporządzono o składzie identycznym jak w przykładzie I stosując dodatkowo jako rozcieńczalnik aktywny eter butylowo-glicydylowy w ilości 0,1 części wagowej w celu obniżenia lepkości kompozycji i przedłużenia jej żywotności. Lepkość kompozycji obniża się do 450 mPaxs, a żywotność przedłuża się do 16 godzin, zaś po utwardzeniu w warunkach identycznych jak w przykładzie I parametry żywicy pozostają bez zmian.

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

Sposób wytwarzania elastycznych kompozycji epoksydowych stosowanych do hermetyzacji układów elektronicznych mających zastosowanie zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym przez reakcję dianowych żywic epoksydowych z utwardzaczami typu adduktów poliamin alifatycznych z małowartościowymi żywicami epoksydowymi oraz poliaminoamidów, zawierającymi wypełniacz, aktywny dwu i wieloepoksydowy środek uelastyczniający oraz środek odpieniający, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się dianową żywicę epoksydową o masie cząsteczkowej 340-600 i liczbie epoksydowej 0,40-0,56, a jako utwardzacz mieszaninę jej adduktu z poliaminami alifatycznymi oraz poliaminoamidów, przy czym udział poliaminoamidów w mieszaninie wynosi 20-80%, jako wypełniacz mieszaninę rozdrobnionego do wielkości ziaren poniżej 40 μm alundu, porcelany czy kwarcu, przy czym udział rozdrobnionego alundu wynosi 50-80%, a pozostałych komponentów 10-40%, zaś jako środek uelastyczniający stosuje się aktywny rozcieńczalnik stanowiący mieszaninę dwu i wieloepoksydowych pochodnych estrów polioksyetylenowych trójglicerydów kwasów tłuszczowych o masie cząsteczkowej 1000-3000 zawierających grupy hydroksylowe oraz glikoli polioksyetylenowych o masie cząsteczkowej 300-1000 i polioksypropylenotrioli oraz dioli o masie cząsteczkowej 1000-4000, przy czym udział dwu i wieloepoksydowych pochodnych estrów polioksyetylenowych trójglicerydów kwasów tłuszczowych w mieszaninie wynosi 10-40%, glikoli 30-70% a polioksypropylenoetylenodiolu i triolu 10-30%, przy czym stosuje się w kompozycji na 1 część wagową dianowej żywicy epoksydowej, 0,5-1,0 części wagowej utwardzacza, 0,50-1,50 części wagowej wypełniacza, 0,10-0,50 części wagowej aktywnego środka uelastyczniającego, 0,005-0,01 środka odpieniającego w postaci żywicy silikonowej oraz ewentualnie 0,10-0,20 części wagowej aktywnego jednoepoksydowego rozcieńczalnika będącego epoksydową pochodną alifatycznych alkoholi o 4-8 atomach węgla w łańcuchu.