



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 196 970

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 02 78
(21) PV 686-78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 83/06

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 01 3 82

(75)

Autor vynálezu NEČAS MIROSLAV ing., CSc., PARDUBICE

(54) Lisovací a přetlačovací organokřemičitá hmota

1

Vynález se týká lisovací a přetlačovací organokřemičité hmoty, která obsahuje organokřemičitou pryskyřici, plnidlo, lineární organopolysiloxan a komplexní organokřemičitý katalyzátor.

Pro lisovací a přetlačovací účely zejména v elektrotechnice se používají kompozice obsahující jako pojivo pryskyřici buď epoxidovou nebo silikonovou. Silikonové kompozice vykazují oproti epoxidovým hmotám vyšší tepelnou odolnost a mají dále výborné elektroizolační vlastnosti, jsou nehořlavé a odolné proti plísním. Tyto hmoty se používají na př. pro pouzdrění polovodičových součástek, integrovaných obvodů a jiné konstrukční účely. Výzkum v této oblasti je stále velmi intenzivní o čemž svědčí řada patentů, na př. US pat. 3,264.260, 3,627.729, GB pat. 2,147.296, JP pat. 23 654/72, DE pat. 1,233.593, 1,960.291, 2,309.924, Čs. aut. osv. 158.093.

Lisovací a přetlačovací hmoty musí mít dobrou skladovatelnost, při teplotě lisování však musí vytvrzovací reakce proběhnout rychle, aby vytvrzovací cyklus byl co nejkratší, zároveň však hmota musí být při lisování dostatečně tekutá, aby dokonale vyplnila všechny prostory formy. Nedostatkem známých hmot je krátká skladovací doba při laboratorní teplotě, t. zn., že hmoty musejí být zpracovány brzy po vyrobení nebo skladovány při nízké teplotě v chladících boxech. Skladováním při teplotě místnosti ztráče-

198 970

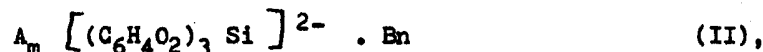
jí tyto hmoty tekutost, což vede k tomu, že spirálový test se skladováním značně zkracuje a lisování nebo přetlačování musí být prováděno buď značně vyššími tlaky, nebo je hmota vůbec nepoužitelná.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že lisovací a přetlačovací hmota podle vynálezu vyhovuje uvedeným požadavkům a vykazuje zlepšenou skladovatelnost v důsledku vyšší latentnosti nového katalytického systému.

Lisovací a přetlačovací organokřemičitá hmota podle vynálezu obsahuje 20 až 30 % hmot. organokřemičité methylfenylpolysiloxanové pryskyřice o parametrech Ph/Me v rozmezí 0,4 až 1,2, R/Si v rozmezí 1,0 až 1,4, kde Ph je fenyl, Me je methyl a R je součet methylových a fenylových skupin vázaných na atomech křemíku, 65 až 76 % hmot. plnidla, 0,5 až 5,0 % hmot. α, ω -dihydroxydialkylpolysiloxanu vzorce I



kde R^1 je alkyl s počtem uhlíků 1 až 3 a p je 10 až 900, a 0,1 až 5,0 % hmot. komplexního katalyzátoru obecného vzorce II



kde m má hodnotu 1 nebo 2, n je 0 až 2, A je kation tetramethylamoniový nebo protonizovaný amin obecného vzorce III



kde R^2 je alifatický nebo cykloalifatický radikál s počtem atomů uhlíku 1 až 6, r je v rozmezí 2 až 6, s je 0 až 2, q je 0 až 2, přičemž součet s a q je roven 2 nebo 3, k je 1 nebo 2 a B je neprotonizovaný amin vzorce IV

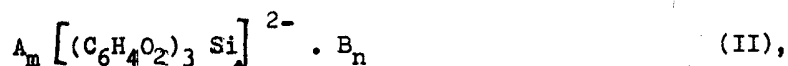


přičemž součet s a q je roven 2 a, r , s a q má výše uvedený význam.

Lisovací a přetlačovací hmota podle vynálezu obsahuje jako pojivo organokřemičitou methylfenylpolysiloxanovou pryskyřici o parametrech Ph/Me = 0,4 až 1,2 a R/Si = 1,0 až 1,4 v množství 20 až 30 % hmot. Hmota obsahuje 65 až 76 % hmot. plnidla, například kysličníku křemičitého ve formě křemenné moučky nebo jako mletý elektrotavený křemen. Toto plnidlo může být použito buď samotné nebo v kombinaci se skleněnými vlákny atd. Hmota může obsahovat pigment, například saze, kysličníky kovů a podobně.

Při vytvrzování hmoty dochází k celé řadě procesů, při nichž probíhá kondenzace hydroxylových a nebo alkoxylových skupin, redistribuce siloxanových vazeb atd. Pro organokřemičité hmoty je možno použít pouze takové katalytické systémy, které při přípravě hmot, t.j. při krátkodobém zahřátí na 50 až 90°C prakticky nereagují. K vytvrzovacím procesům nesmí docházet při laboratorní teplotě, aby byla zaručena dostatečná skladova-

telnost hmoty, t. zn. katalyzátor musí být dostatečně latentní. Tento požadavek splňuje komplexní katalyzátor podle vynálezu, který dále při lisování nebo přetlačování t. j. při teplotě 150 až 200 °C reaguje dostatečně rychle a vytvrdí hmotu po zatečení do formy za 3 až 5 minut. Komplexní organokřemičitý katalyzátor podle vynálezu má obecný vzorec II



kde m má hodnotu 1 nebo 2, n je 0 až 2, A je kation tetramethylamoniový nebo protonizovaný amin obecného vzorce III



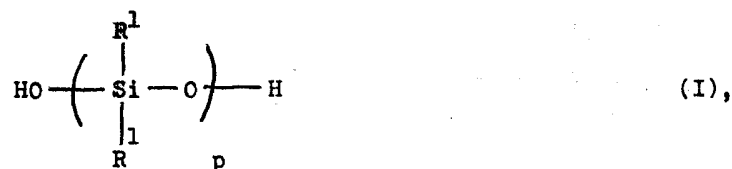
kde R^2 je alifatický nebo cykloalifatický radikál s počtem atomů uhlíku 1 až 6, r je v rozmezí 2 až 6, s je 0 až 2, q je 0 až 2, přičemž součet s a q je roven 2 nebo 3, k je 1 nebo 2 a B je neprotonizovaný amin vzorce IV



přičemž součet s a q je roven 2 a r, s, a q mají výše uvedený význam.

Tento katalyzátor lze připravit reakcí organického aminu, aromatické o-dihydroxysloučeniny a tetraalkoxysilanu například podle GB pat. 1 077 939. Jako aminu lze použít primárního, sekundárního nebo terciárního alifatického nebo aromatického aminu nebo polyaminu, kvarterní amoniové báze nebo heterocyklických sloučenin, jako je například pyridin, atd., jako o-dihydroxysloučeniny je možno použít například 1,2-dihydroxybenzen, 1,2-dihydroxynaftalen, 2,3-dihydroxydifenyl, 3,4-dihydroxybenzoové kyseliny atd. Pro přípravu katalyzátoru lze použít s výhodou tetraalkoxysilan $Si/04/4$, kde R je methyl nebo ethyl. Hmotu podle vynálezu obsahuje 0,01 až 5,0% hmot. komplexního katalyzátoru.

Lisovací a přetlačovací hmota podle vynálezu obsahuje dále 0,5 až 5,0 % hmot. α, ω -dihydroxydialkylpolysiloxanu vzorce I



kde R^1 je alkyl s počtem uhlíků 1 až 3 a p je 10 až 900. Tato látka se ve hmotě účastní vytvrzovacího procesu a působí dále jako separátor, t. j. odlučovač výlisků od formy.

Příprava hmot podle vynálezu se provádí smísením a homogenizací práškové pryskyřice a plnidla, případně pigmentu při laboratorní teplotě a dále plastifikací této směsi na různých zařízeních, například kalandrech, šnekových hnětačích a podobně při teplotě 50 až 90 °C po dobu např. 5 minut, přičemž se současně do směsi přidá dimethylpolysiloxan a komplexní katalyzátor. Výsledná hmota se po ochlazení rozemele a použije buď přímo pro lisování nebo přetlačování nebo pro přípravu tablet.

198 970

Lisovací a přetlačovací hmota podle vynálezu má výbornou tepelnou odolnost, elektroizolační parametry a oproti známým hmotám má značně lepší skladovatelnost při teplotě místnosti.

V příkladech je ilustrativně ukázána příprava hmot podle vynálezu a jejich základní vlastnosti.

Příklad 1

A. Příprava pryskyřice

Kohydrolýzou směsi methyl a fenylchlorsilanů v prostředí toluenu a methanolu podle Čs. A.O. 113.315 byla připravena methylfenylpolysiloxanová pryskyřice o složení $\text{Ph/Me}=0,80$ a $\text{R/Si}=1,15$. Roztok této pryskyřice v toluenu byl zbaven rozpouštědla za teploty 140°C a tlaku $2,6\text{ kPa}$ a získaná tvrdá, křehká pryskyřice o teplotě měknutí podle ASTM kulička-kroužek 65°C , byla rozemleta na prášek.

B. Příprava hmoty

350 g organokřemičité pryskyřice v prášku bylo promícháno s 862 g taveného křemene o velikosti částic $0,001$ až $0,040\text{ mm}$ a s $0,5\text{ g}$ inaktivních sazí. Směs byla vpravena na plastifikační hnětač, kde bylo přidáno 12 g α, ω -dihydroxydimethylpolysiloxanu o viskozitě $47\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ a 31 g sloučeniny $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}]$. Homogenizace byla prováděna při 80 až 85°C po dobu 5 minut , pak byla po ochlazení na teplotu místnosti rozemleta. Z hmoty byly vylisovány přetlačováním zkušební tyčinky při teplotě 175°C , lisovací tlak $5,0\text{ MPa}$, doba lisování 4 minuty . Zkušební tyčinky měly po dotvrzení 2 hodiny 200°C mez pevnosti v ohybu 60 MPa , po stárnutí $300^\circ\text{C}/7\text{ dní}$ 56 MPa , specifická hmotnost $1,907$.

Hmota má velmi dobrou skladovatelnost, po přípravě byl spirálový test hmoty při 175°C 210 cm , po skladování při teplotě místnosti 2 měsíce byl spirálový test 200 cm /pokles o $4,8\text{ \%/}$.

U hmoty připravené podle známého postupu podle Čs. A.O. 158 093 byl spirálový test po výrobě 245 cm , po skladování 2 měsíce klesl na 160 cm /pokles o $34\text{ \%/}$.

Příklad 2

350 g organokřemičité pryskyřice (jako v př. 1),
 600 g taveného mletého křemene o velikosti částic $0,001$ až $0,040\text{ mm}$,
 250 g skleněných vláken o délce $0,2\text{ mm}$,
 $0,5\text{ g}$ inaktivních sazí,
 15 g α, ω -dihydroxydimethylpolysiloxanu o viskozitě $47\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ a
 38 g komplexu $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}][\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_{1/5}$

bylo zhomogenizováno a zpracováno jako v příkladu 1.

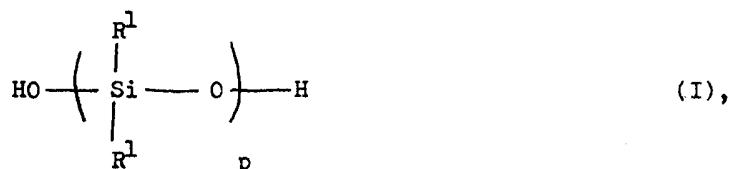
Spirálový test hmoty byl 235 cm a po skladování 2 měsíce při teplotě místnosti 228 cm.
Vylisované zkušební tyčinky měly mez pevnosti v ohybu 57 MPa.

Příklad 3

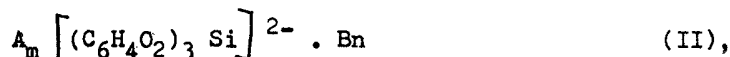
Analogických výsledků jako v příkladech 1 a 2 bylo dosaženo při použití komplexů
 $\left[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3 \right]_2 \left[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si} \right]_2$, $\left[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}_6\text{H}_{11} \right]_2 \left[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si} \right]_2 \left[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}_6\text{H}_{11} \right]_2$;
 atd.

P R Ů B Ě T V Y N Á L E Z U

Lisovací a přetlačovací organokřemičitá hmota vyznačená tím, že obsahuje 20 až 30 % hmot. organokřemičité methylfenylpolysiloxanové pryskyřice o parametrech Ph/Me v rozmezí 0,4 až 1,2, R/Si v rozmezí 1,0 až 1,4, kde Ph je fenyl, Me je methyl a R je součet methylových a fenylových skupin vázaných na atomech křemíku, 65 až 76 % hmot. plnidla, 0,5 až 5,0 % hmot. α , ω -dihydroxydialkylpolysiloxanu vzorce I



kde R^1 je alkyl s počtem uhlíků 1 až 3 a p je 10 až 900, a 0,1 až 5,0 % hmot. komplexního katalyzátoru obecného vzorce II



kde m má hodnotu 1 nebo 2, n je 0 až 2, A je kation tetramethylamoniový nebo protonizovaný amin obecného vzorce III



kde R^2 je alifatický nebo cykloalifatický radikál s počtem atomů uhlíku 1 až 6, r je v rozmezí 2 až 6, s je 0 až 2, q je 0 až 2, přičemž součet s a q je roven 2 nebo 3, k je 1 nebo 2 a B je neprotonizovaný amin vzorce IV



přičemž součet s a q je roven 2 a r, s a q mají výše uvedený význam.