



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209392

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 24 03 80

(21) (PV 2011-80)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 07 83

(51) Int. Cl.³
C 08 L 63/00

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM a
BÖHM BOHUMIL, PRAHA

(54) Ochranná epoxidová vrstva

Účelem vynálezu je prodloužení životnosti elektrotechnických zařízení, která jsou vystavena atmosferickým vlivům (sluneční záření, vysoká relativní vlhkost) a střídání teplot. Zároveň je třeba zabránit korozi nosníků zařízení. U mikroelektroniky je nutné chránit obvody i proti prachovým zrnkům, která mohou nežádoucím zkratem vyvolat značné potíže až havárie obvodu.

Uvedeného účelu se dosáhne ochrannou epoxidovou vrstvou připravitelnou vulkanizací směsi kapalných epoxidových elastoměrů a vulkanizátorů. Vzniklé ochranné vrstvy odolávají teplotnímu rozmezí -60 až $+120$ °C; jsou pružné i velmi houževnaté, lze je připravit transparentní i plněné, s různou rychlostí růstu izolované trhliny i tvarového zotavení.

Vynález popisuje ochrannou epoxidovou vrstvu pro elektronická zařízení.

U elektronických zařízení, zejména tam, kde je takové zařízení vystaveno atmosférickým vlivům jako jsou sluneční záření, vysoká relativní vlhkost či mráz, dochází k poruchám. V některých případech je to průraz kondensátoru. U nosníků zařízení, která bývají vyrobena ze slitin hliníku, dochází vlivem vlhkosti k hliníkové korozi apod. Tyto nedostatky se zatím odstraňovaly tím, že se celé zařízení chránilo elektroizolačními vrstvami na bázi polyuretanů, epoxidových nebo polyesterových pryskyřic. Při mimořádně nízkých teplotách nebo při střídání nízkých a vysokých teplot (-60 až $+80$ °C) dochází ale k odlupování těchto elektroizolačních vrstev nejen na nosných elementech, ale i na elektrosoučástkách. Vlivem vlhkosti vznikají elektrické průrazy a tak dochází často k poruše elektrozařízení a automatizované okruhy přestanou plnit svoji funkci.

Prvořadým úkolem elektroizolace na zařízení je omezit proud na vodiče tvořící jeho elektrické obvody. Aby tomu tak mohlo být, musí izolační hmoty alespoň částečně poskytovat mechanickou oporu vodičům v konstrukci zařízení. Proto mají i mechanické a fyzikální vlastnosti izolačních hmot základní význam při posuzování jejich vhodnosti pro jednotlivé aplikace. Dobrý elektroizolační materiál je téměř vždy dobrým tepelným izolátorem. Vytvoření elektrické bariéry nevyhnutelně vede i ke vzniku tepelné bariéry. Proto nejsou významné jen mechanické a elektrické vlastnosti při pokojové teplotě, ale zejména při zvýšených teplotách, zvláště jedná-li se o dlouhodobé zatížení. Protože lze zevšeobecnit, že tyto vlastnosti se s rostoucí teplotou zhoršují, i když u různých hmot různé, je nutné stanovit maximální provozní teploty pro každý materiál.

Další komplikací je chování při různých atmosférických podmínkách, ve kterých zařízení pracuje. Zejména jde o absorpci vlhkosti, oxidační procesy a napadení chemikáliemi. To znamená, že nikdy nestačí vybírat hmotu bez přihlídnutí ke změnám vlastností při dlouhodobém stárnutí v konkrétních podmínkách. Hmoty s pomalejším stárnutím mají přednost.

Ochrana plošných spojů vrstvou izolační hmoty musí zajistit správnou činnost obvodů i při velmi nepříznivých podmínkách. Chrání obvody na deskách s plošnými spoji i před prachem, kouřem, slanou mlhou, zkratem kovovým prachem či pilinkami nebo náhodně upuštěnými nástroji, před poškozením otěrem a někdy alespoň částečně před účinky vibrací a rázů.

Vývoj mikroelektroniky vyvolal v minulých letech úspěšnou snahu po zmenšení struktur. Integrované řídicí obvody mají šířku linií spojení jen několik mikrometrů. Hustota uspořádání je tak vysoká, že na jedné destičce lze nalézt i více než 10^4 aktivních elementů. Tento trend bude pokračovat, protože přináší četné výhody (nižší příkon i pořizovací náklady, vyšší limitní kmitočet). Kvalita těchto

obvodů závisí nejen na čistotě surovin, ale i na čistotě pracovního prostředí. Prachová zrnka mohou nežádoucím zkratem vyvolat značné potíže. Vhodným řešením je ochranná vrstva z pružného materiálu.

Dobrá izolační vrstva zabraňuje znečišťování izolačních mezer mezi vodiči prachem, nečistotami nebo korozivními zplodinami, které za přítomnosti vlhkosti vytváří svody a zkraty, což se velmi brzo projeví nepříznivě zvláště u obvodů s vysokými impedancemi. Zabraňuje i růstu plísní a fixuje součástky v jejich původní poloze. Tím se zvyšuje odolnost proti vibracím a rázům, pokud je použito dostatečně pružné a houževnaté hmoty.

Ochranná vrstva by měla být přizpůsobivá geometrickému tvaru chráněných dílů bez ohledu na způsob nanášení a schopná stejné tloušťky povlaku na plochách i s dostatečným krytím hran. Povlak by měl být tak pružný, aby se zabránilo odtrhávání jemných vývodů u některých součástek vlivem rozdílných tepelných roztažností. Při tepelném namáhání by nemělo docházet k popraskání ochranné vrstvy. Tato vlastnost hmoty je značně ovlivněna velikostí smrštění použitého materiálu.

Protože hmoty se požadují transparentní, aby bylo možno čist označení součástek a spojů, nepoužívají se většinou inhibitory koroze, které by způsobily neprůhlednost vrstvy a samy o sobě by navíc zhoršovaly některé elektrické vlastnosti.

Průnikem vodních par do vrstvy dochází k poklesu izolačního odporu a zhoršení ztrátového činitele. U některých typů organických ochranných látek je nutné brát v úvahu i jejich vysokou tepelnou roztažnost, která může být příčinou odtrhávání vrstvy od chráněných součástek, stejně jako smrštění při zasychání, tvrzení či vulkanizaci (olejové laky, epoxidové pryskyřice, akryláty, silikony, polyester). Polyuretany jsou při zpracování choulolistivé na vlhkost a některé jejich komponenty jsou velmi toxické. Olejové nátěry ochranné mají nízkou životnost. Polystyrenové hmoty mají omezené použití jen pro teploty pod $+60$ °C. Vrstvy z polyparaxylylenu se musí nanášet za vakua.

Nyní jsme zjistili, že tyto nedostatky nemají ochranné epoxidové vrstvy podle tohoto vynálezu, spočívající v tom, že jsou z epoxidového kaučuku připravitelného vulkanizační směsi sestávající z kapalných epoxidových elastomerů na bázi epoxypolyesterových, epoxypolyesterových, glycidylolových, glycidylesterových, glycidylpolyesterových nebo glycidylpolyuretanových telechelických předpolymerů o střední molekulové hmotnosti 500 až 5000 a z vulkanizátoru v množství odpovídajícím hodnotě součinu 0,8 až 2,0 . E . H, kde „E“ je obsah epoxidových skupin kapalného epoxidového elastomeru a „H“ vodíkový ekvivalent vulkanizátoru.

Vzniklé epoxidové kaučuky odolávají teplotnímu rozmezí -60 °C až $+120$ °C, jsou velmi pružné i velmi houževnaté, mají dobrou adhezi k elektric-

kým součástkám i ke konstrukci zařízení. Díky malé smrštivosti dobře odolávají náhlým změnám teploty. Jsou snadno opravitelné. Jejich vlastnosti jsou ve značné míře ovlivnitelné a proto poskytují možnost přizpůsobení konkrétním konstrukčním i pracovním podmínkám zařízení.

Výchozí kapalné epoxidové elastomery obvykle sestávají z 10 až 90 hm. dílů epoxidového telechelického předpolymeru, 1 až 50 hm. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice a 0,1 až 40 hm. dílů reaktivního či nereaktivního ředidla. Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice mají střední molekulovou hmotnost 220 až 500 a připravují se známými způsoby reakcí epichlorhydrinu s dianem, rezorcinem nebo jinými difenoly. Reaktivní ředidla obsahují ve své molekule nejméně jednu epoxidovou skupinu a odvozují se známými způsoby od alifatických nebo cykloalifatických diolů, thiolů, sekundárních diamínů nebo dikarboxylových kyselin, nebo vznikají reakcí epoxyalkoholů s polyizokyanáty nebo epoxidací nenasycených sloučenin. Z nereaktivních ředidel se používají zejména málo těkavé estery organických a anorganických kyselin, vysokovroucí aromáty nebo aromatizované destilační řezy a podobně.

Pro hmoty podle vynálezu se používají epoxidové telechelické předpolymery mající střední molekulovou hmotnost 500 až 5000, zejména epoxyesterové, epoxypolyesterové, glycidyllové, glycidylesterové, glycidylpolyesterové a glycidylpolyuretanové předpolymery. Obvykle se připravují adicí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 220 až 500 s nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 200 až 4000 nebo s polymerními dikarboxylovými kyselinami s koncovými -COOH skupinami o střední molekulové hmotnosti 1000 až 4000, v molárním poměru epoxidová pryskyřice : polyester či polymerní kyselina 2 : 0,8 až 1,5. Používané nízkomolekulární karboxylové polymery jsou zejména kyselémi polyestery a připravují se známými způsoby z dikarboxylových kyselin C_4 až C_{25} a diolů C_4 až C_{20} . Polymerní kyseliny se obvykle získávají speciální polymerací nebo kopolymerací diénů (butadien, izopren a jiné) s nenasycenými uhlovodíky jako je např. akrylonitril. Jiným obvyklým postupem je reakce epichlorhydrinu s dikarboxylovými kyselinami C_8 až C_{30} , nebo polymerními dikarboxylovými kyselinami o střední molekulové hmotnosti 500 až 4000, nebo karboxylovými nízkomolekulárními polyestery o střední molekulové hmotnosti 200 až 4000. Také lze využít reakce epoxyalkoholů s di- nebo polyizokyanátovými monomery či předpolymery.

Aminové a polyaminoamidové vulkanizátory pro přípravu hmot dle vynálezu mají aminové číslo 150 až 1800 mg KOH/g a působí vulkanizaci kapalných epoxidových elastomerů při teplotách 0 až 50 °C, při množství vulkanizátoru rovném 0,8 až 2,0 . E . H, kde „E“ značí obsah epoxidových skupin v ekvivalentech/100 g a „H“ vodíkový

ekvivalent vulkanizátoru. Při vulkanizaci je možné používat látky urychlující nebo zpomalující vulkanizaci, jako jsou fenolické sloučeniny, voda, polyoly, thioly, ketony, cyklické étery a podobně.

Vulkanizované epoxidové kaučuky se od kapalných epoxidových elastomerů liší v tom, že nemají volné epoxidové skupiny a jsou propojeny elastickou trojrozměrnou polymerní sítí a od epoxidových pryskyřic vyznačených v tom, že mají při 25 °C výrazně nižší smrštivost, povrchovou tvrdost a mez pevnosti v tahu a současně vyšší tažnost a nestanovitelnou rázovou houževnatost.

Není-li žádána transparentnost, lze směsi plnit. Změnou druhů a podílů plniv lze ovlivnit mechanické i elektrické vlastnosti (pevnost, otěr, povrchový odpor), zpracovatelnost (např. viskozita, tixotropie). Množstvím vulkanizátoru lze ovlivnit plnitelnost a mechanické i elektrické vlastnosti hmot podle vynálezu. Optimální podíl je třeba u každého plniva i vulkanizátoru zjistit individuálně. Plněním se mírně sníží rychlost růstu izolované trhliny, rychlost tvarového zotavení může být snížena i zvýšena.

Příklad 1

Ochranná epoxidová vrstva pro elektronická zařízení se připraví vulkanizací směsi sestávající ze 100 g kapalného epoxidového elastomeru na bázi glycidyllového telechelického předpolymeru připraveného z dimerních mastných kyselin a nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o obsahu epoxidových skupin 0,24 mol/100 g a 14 g trimethylhexametylendiaminu. Po vulkanizaci má hmota tyto vlastnosti: mez pevnosti v tahu 3 MPa, tažnost 90 %, lineární smrštění 0,14 % a povrchový odpor 7.10^{13} ohmů.

Příklad 2

Ochranná epoxidová vrstva pro elektronická zařízení se připraví vulkanizací směsi sestávající ze 100 g kapalného epoxidového elastomeru na bázi glycidylpolyesterového telechelického předpolymeru (připraveného z nízkomolekulární epoxidové pryskyřice a z polyesteru vzniklého kondenzací kyseliny adipové s 1,4-butadiolem při výchozím molárním poměru 2 : 1) o obsahu epoxidových skupin 0,30 mol/100 g a 13 g izoforondiaminu. Po vulkanizaci má hmota tyto vlastnosti: mez pevnosti v tahu 8 MPa, tažnost 79 %, lineární smrštění 0,19 % a povrchový odpor 2.10^{14} ohmů.

Příklad 3

Ochranná epoxidová vrstva pro elektronická zařízení se připraví vulkanizací směsi sestávající ze 100 g kapalného epoxidového elastomeru na bázi glycidylesterového telechelického předpolymeru (připraveného reakcí 1 molu dimerních mastných kyselin se 6 moly epichlorhydrinu plus přídavek 23 hm. dílů bisfenol A-diglycidyléteru a 2 hm. díly etylenglykoldiglycidyléteru na 75 hm. dílů reakčního produktu) a 9 g dipropylentriaminu. Po vulkanizaci má hmota tyto vlastnosti: mez pevnosti

209392

v tahu 6 MPa, tažnost 105 %, lineární smrštění 0,13 % a povrchový odpor $3 \cdot 10^{13}$ ohmů.

Příklad 4

Ochranná epoxidová vrstva pro elektronická zařízení se připraví vulkanizací směsi sestávající ze 100 g kapalného epoxidového elastomeru na bázi glycidylpolyuretanového telechelického předpoly-

meru (přípraveného z trimethylhexametylendiizokyanátu a 1,8-oktandiolu při výchozím molárním poměru 2:1) o obsahu epoxidových skupin 0,20 mol/100 g a 9 g trimethylhexametyldiaminu. Po vulkanizaci má hmota tyto vlastnosti: Mez pevnosti v tahu 7 MPa, tažnost 64 %, lineární smrštění 0,19 % a povrchový odpor $6 \cdot 10^{14}$ ohmů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Ochranná epoxidová vrstva pro elektronická zařízení vyznačená tím, že je z epoxidového kaučuku, připravitelného vulkanizací směsi kapalného epoxidového elastomeru na bázi epoxysterových, epoxypolyesterových, glycidylových, glycidylpolyesterových, glycidylesterových nebo glycidylpolyuretanových telechelických předpolymerů

o střední molekulové hmotnosti 500 až 5000 polyaminovým nebo polyaminoamidovým vulkanizačním činidlem v množství odpovídajícím hodnotě součinu 0,8 až 2,0 · E · H, kde „E“ je obsah epoxidových skupin kapalného epoxidového elastomeru v mol/100 g a „H“ je vodíkový ekvivalent vulkanizačního činidla v g/mol.