



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218831
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 04 12 79

[21] [PV 8384-79]

[40] Zveřejněno 30 07 82

[45] Vydáno 15 04 85

(51) Int. Cl.³

C 09 J 7/00

C 09 J 3/14

[75]

Autor vynálezu

KÁLAL JAROSLAV ing. DrSc., KULA LEO ing., PRAHA, MÄČEL
BOHUMIL ing., BRNO, MIKULA JAROSLAV RNDr., GOTTWALDOV,
VARHANÍK JIRÍ ing., KROMĚŘÍŽ, VILÍM JINDŘICH ing. CSC.,
STŘEDOKLUKY

(54) Adhezní hmota

1

Vynález se týká adhezní hmoty s adhezními vlastnostmi iniciovatelnými ultrazvukovou nebo tepelnou energií, případně jejich kombinací.

V současné době nacházejí stále větší uplatnění v propojovacích technologiích pro elektrotechniku tak zvané drátové plošné spoje. Podstatou této progresivní technologie je na rozdíl od klasických plošných spojů vytváření signální vodičové sítě na základní desce z izolovaných vodičů. Tato technologie drátových plošných spojů je vyvinuta v několika verzích s ohledem na propojení vodiče s terminálním bodem, které může být zajištěno chemickým prokovením podle U. S. pat. č. 3 646 572, přivařením vodiče k terminálnímu bodu podle čs. autorského osvědčení č. 200 615, a nebo plynotěsným kontaktem mezi vodičem a terminálním bodem podle U. S. pat. č. 4 094 572 a čs. autorského osvědčení č. 214 901. Pro náročnější aplikace, kde je požadováno přesné geometrické uspořádání vodičů na desce je nutno tyto fixovat. Jednou z možností jak toto zajistit je použití adhezní hmoty, která při nanesení na základní desku fixuje vodiče jak během jejich souřadnicového ukládání, tak i ve zkompletované desce.

2

Dosud známá formulace adhezní hmoty nedovoluje její univerzální aplikaci pro technologii drátových plošných spojů s omezením na technologickou verzi, kdy propojení vodiče s terminálním bodem je zajištěno chemickým prokovením.

Tento nedostatek je odstraněn u adhezní hmoty podle vynálezu, přičemž z hlediska uživatelského vykazuje zlepšené vlastnosti s ohledem na iniciovatelnost jejich adhezních vlastností ultrazvukovou nebo tepelnou energií, případně jejich kombinací, na plošnou stabilizaci fixovaných vodičů na desce v x, y souřadnicích během její kompletace, která zahrnuje laminační cyklus s aplikací tlaku a teploty a na neiniciovatelnost adhezních vlastností tlakem například dotykem. Dále adhezní hmota podle vynálezu zajišťuje po svém dosíťování, například v průběhu laminačního cyklu pružné uložení fixovaných vodičů.

Podstata adhezní hmoty s adhezními vlastnostmi iniciovatelnými ultrazvukovou nebo tepelnou energií, případně jejich kombinací podle vynálezu spočívá v tom, že sestává ze dvou funkčních celků, z nichž jeden je založen na bázi epoxidových pryskyřic zejména dianového typu s výhodou o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190 až 960 za použití síťovacího činidla, s výhodou di-

kyandiamidu a jeho derivátů, anhydridů polykarboxylových kyselin případně v kombinaci s jinými síťovacími činidly na bázi polyfunkčních aminů, fenolformaldehydových kopolymerů, které je současně reaktivním plnidlem adhezni hmoty, majícím omezenou rozpustnost v ní a teplotu tání vyšší než 20 °C a druhý v množství 10 až 70 % hmot. vůči epoxidové složce je založena na bázi butadien-akrylonitrilových kaučuků o viskozitě 30 až 80 Mooney, které jsou prostřednictvím funkčních skupin $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ chemicky kompatibilní s epoxidovou složkou, přičemž až 50 % hmot. kaučuků může tvořit nízkomolekulární kaučuk na bázi polybutadienu, kopolymeru butadienu s akrylonitrilem terminovaný reaktivními funkčními skupinami $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ o molekulové hmotnosti $M_n = 2000$ až 5000.

Dosažení z technologického hlediska optimálních časů u adhezni hmoty podle vynálezu jak s ohledem na předpolymerační stadium, tak i konečné dosítování adhezni hmoty je zajištěno přidavkem acidobazického katalyzátoru s výhodou na bázi terciárního aminu v rozmezí 0,001 až 5 % hmot. na hmotnost adhezni hmoty, například 2,4,6-trisdimethylaminomethylfenol, triethanolamin.

Vhodné rheologické a mechanické vlastnosti adhezni hmoty podle vynálezu jak s ohledem na její přípravu, tak i její funkci jako adhezivum jsou nastavovány přidavkem plnidla, jako je například kysličník křemičitý, kysličník titaničitý, kysličník hliní, křemičitan zirkoničitý, optimálně s velikostí částic 0,1 až 10 μm v množství 5 až 25 % hmot. na hmotnost adhezni hmoty.

V případě požadavku na samozhášivost adhezni hmoty podle vynálezu jsou její jednotlivé komponenty nebo část z nich, nahrazeny jejich halogenovanými deriváty například chlorovanými, bromovanými, ane-

bo adhezni hmota obsahuje přídavek retardačních přísad hoření například Sb_2O_3 .

Vlastní příprava adhezni hmoty spočívá v předpolymeraci použité epoxidové pryskyřice se síťovacím činidlem a s výhodou v rozpouštědlovém systému, například na řice se síťovacím činidlem a s výhodou definované bodem varu rozpouštědlového systému, kdy po ochlazení je do tohoto roztoku vmíchán roztok kaučukové složky například v acetonu, cyklohexanonu a po dokonalém zhomogenizování jsou přidány ostatní přísady to je katalyzátor a plnidlo, přičemž způsob její výroby zahrnuje v rámci aplikace teplotní cyklus spojený s odpařením rozpouštědel a s nastavením požadovaných parametrů z hlediska předsítování.

Takto připravená adhezni hmota podle vynálezu má následující vlastnosti: adhezni vlastnosti jsou iniciovatelné působením ultrazvukové energie nebo tepelné energie, případně jejich kombinací, adhezni vlastnosti nelze iniciovat tlakem, například dotykem, zajišťuje plošnou stabilizaci fixovaných předmětů například vodičů v x, y souřadnicích během jejího dosítování za aplikace tlaku a teploty například během laminárního cyklu a po takto provedeném dosítování vykazuje velmi dobrou adhezi k plošným útvarům například k mědi plátovanému základnímu laminátu a zajišťuje pružné uložení zafixovaných předmětů například vodičů.

Kromě výše citovaných vlastností adhezni hmoty podle vynálezu je v dosítovaném stavu obecně vhodná pro chemické pokovení například pomědění, poniklování, pozlacení při dosažení dobré adheze vyloučeného kovového povlaku k jejímu povrchu.

Dále uvedené příklady dokreslují způsob formulace a aplikace adhezni hmoty podle vynálezu, aniž by ho vymezovaly nebo omezovaly.

Příklad 1

Adhezni hmota byla připravena namícháním následující kompozice:

Butadien akrylonitrilový kaučuk vysokomolekulární (Hycar 1472)
Dianbisglycidylether — epoxidový hmotnostní ekvivalent 190 až 200 [epoxidová pryskyřice (CHS Epoxy 15), výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu]
Anhydrid kyseliny ftalové
 TiO_2 (Bayer RKB 2)
Triethanolamin
Toluen
Aceton

48 g

96 g

56 g

26 g

0,5 g

100 ml

200 ml

Příprava byla provedena tak, že 48 g kaučukové složky bylo rozpuštěno za stálého míchání v 200 ml acetonu při teplotě místnosti po dobu 24 hod. Po dokonalém rozpuštění byly přidány za stálého míchání zbývající komponenty, to je 96 g předpolymerované epoxidové pryskyřice s 56 g anhydridu kyseliny ftalové v 100 ml toluenu po dobu 2 hodin při teplotě 120 °C a následně 26 g TiO₂ jako plnidlo, 0,5 g triethanolaminu jako katalyzátor. Po dokonalé homogenizaci byla adhezní hmota nanesena na podložku v síle vrstvy 0,5 mm a podro-

Butadien akrylonitrilový kaučuk vysokomolekulární (Hycar 1072)
Butadien akrylonitrilový kaučuk nízkomolekulární terminovaný —COOH (Hycar CTBN 1300X13) ($\bar{M}_w = 3500$)
Epoxidová pryskyřice (nízkomolekulární epoxidová pryskyřice dianového typu bez modifikačních složek) — epoxidový hmotnostní ekvivalent 192 až 213 (CHS Epoxy 110, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)
Anhydrid kyseliny maleinové
Anhydrid kyseliny ftalové
TiO₂ (Bayer RKB 2)
2,4,6-trisdimethylaminomethyl fenol
Toluen
Aceton

Příklad 3

Adhezní hmota byla připravena namícháním následující kompozice postupem podle

Butadien akrylonitrilový kaučuk vysokomolekulární terminovaný —COOH (Hycar 1072) — průměrná viskozita Mooney 45
Dianbisglycidylether — epoxidový hmotnostní ekvivalent 190 až 200
[Epoxidová pryskyřice (CGS Epoxy 15), Spolek pro chemickou a hutní výrobu]
Anhydrid kyseliny ftalové
Novolak (M. hmot. 306, funkčnost —OH 3)
TiO₂ (Bayer RKB 2)
Triethanolamin
Toluen
Aceton

Příklad 4

Adhezní hmota byla připravena namícháním následující kompozice postupem podle

bená teplotnímu cyklu 30 minut při 60 °C a 10 minut při 120 °C.

Příklad 2

Adhezní hmota byla připravena namícháním následující kompozice postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že byly do acetonového roztoku převedeny obě kaučukové složky a předpolymer epoxidové pryskyřice byl připraven s oběma použitými anhydridy:

35 g

15 g

96 g

18,5 g

28 g

40 g

1 g

100 ml

200 ml

příkladu 1 s tím rozdílem, že předpolymer epoxidové pryskyřice byl připraven s kombinací anhydridu kyseliny ftalové a použitého novolaku:

48 g

96 g

40 g

20 g

40 g

0,5 g

100 ml

200 ml

příkladu 1 s tím rozdílem, že předpolymer byl připraven s oběma typy epoxidové pryskyřice:

Butadien akrylonitrilový kaučuk vysokomolekulární (Hycar 1472)
 Epoxidová pryskyřice (CHS Epoxy 1/33) (nemodifikovaná epoxidová pryskyřice dianového typu o střední molekulové hmotnosti — epoxidový hmotnostní ekvivalent 455 až 525, výrobce Spolek pro chemickou a hutní výrobu)
 Dianbisglycidylether — epoxidový hmotnostní ekvivalent 190 až 200
 [Epoxidová pryskyřice (CHS Epoxy 15), Spolek pro chemickou a hutní výrobu]
 Anhydrid kyseliny ftalové
 ZrSiO_4 (distribuce zrnění 0,1 až 5 μm)
 Triethanolamin
 Toluen
 Aceton

48 g
 26 g

48 g

56 g
 10 g
 2,5 g
 100 ml
 200 ml

Příklad 5

Adhezní hmota byla připravena namícháním kompozice postupem podle příkladu 1

Butadien akrylonitrilový kaučuk vysokomolekulární (Hycar 1472)
 Butadienový kaučuk nízkomolekulární terminovaný —COOH (Hycar CTB 2000X162) ($M_w = 4800$)
 Dianbisglycidylether — epoxidový hmotnostní ekvivalent 190 až 200
 [Epoxidová pryskyřice (CHS Epoxy 15), Spolek pro chemickou a hutní výrobu]
 Dikyandiamid
 Toluen
 Aceton

50 g

30 g

140 g
 10 g
 100 ml
 200 ml

Příklad 6

Adhezní hmotou podle příkladu 1 až 5 byla naimpregnována skelná tkanina tak, že síla vrstvy adhezní hmoty je na obou stranách po aplikaci teplotního cyklu to je 30 min. při 80 °C a 10 min. při 120 °C v rozmezí 30 až 200 μm .

Příklad 7

Základní laminát (síla 1 mm, oboustranně plátovaný Cu fólií 35 μm , typu SEB, Gumon Bratislava) s vyleptaným vodivým motivem pro napájení a zemění byl oboustranně ovrstven adhezní hmotou podle příkladu 1 až 5. Na takto ovrstvenou desku byl uložen pomocí ultrazvukového nástroje vodivý motiv z měděných vodičů o průměru 130 μm s polyimidovou izolací o síle 15 μm . Po oboustranném překrytí uloženého vodivého motivu lepicím listem podle příkladu 6 se silou adhezní vrstvy na obou stranách 50 μm byla deska zlamínována za podmínek $T = 170$ °C, $p = 1,7$ MPa, $t = 45$ minut. Po lamináčním cyklu deska byla soudnicově provrtána s ohledem na její osa-

s tím, že byly do acetonového roztoku převedeny obě kaučukové složky a epoxidová pryskyřice byla předpolymerována s dikyandiamidem za stejných podmínek:

zení elektronickými součástkami a jejich vzájemné propojení. Takto připravená deska byla zaleptána po dobu 3 minut v kyselíně chromové (900 g CrO_3 /l) za normální teploty.

Tím bylo dosaženo dobré adheze chemické mědi jak k jejímu povrchu, tak i povrchu otvorů v desce. Po oplachu následovalo pokovení povrchu včetně otvorů chemickou mědí o síle 1 μm procesem komerčně dostupným od n. p. Lachema, s následným galvanickým zesílením na sílu 5 mm. Takto připravený polotovár byl semiaditivní technologií pro výrobu plošných spojů zpracován do formy drátového plošného spoje.

Adhezní hmota podle vynálezu má uplatnění jak jako základní materiál pro drátové plošné spoje, tak i v plastikářském průmyslu za využití jejich vlastností výše vyznačených.

Přestože složení adhezní hmoty podle vynálezu je popisováno ve vztahu k plošným spojům, není její použití omezeno na plošné spoje, ale je obecně aplikovatelná za využití jejich vlastností zahrnutých ve vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Adhezní hmota s adhezními vlastnostmi iniciovatelnými ultrazvukovou nebo tepelnou energií, případně jejich kombinací vyznačená tím, že sestává ze dvou funkčních celků, z nichž jeden je založen na bázi epoxidových pryskyřic zejména dianového typu s výhodou o epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 190 až 960 za použití síťovacího činidla, s výhodou dikyandiamidu a jeho derivátů, anhydridů polykarboxylových kyselin případně v kombinaci s jinými síťovacími činidly na bázi polyfunkčních aminů, fenolformaldehydových kopolymerů, které je současně reaktivním plnidlem adhezní hmoty, majícím omezenou rozpustnost v ní a teplotu tání vyšší než 20 °C a druhý v množství 10 až 70 % hmot. vůči epoxidové složce je založen na bázi butadien — akrylonitrilových kaučuků o viskozitě 30 až 80 Mooney, které jsou prostřednictvím funkč-

ních skupin —COOH, —SH, —NH₂, —OH chemicky kompatibilní s epoxidovou složkou, přičemž až 50 % hmot. kaučuků může tvořit nízkomolekulární kaučuk na bázi polybutadienu, kopolymeru butadienu s akrylonitrilem terminovaný reaktivními funkčními skupinami —COOH, —SH, —NH₂, —OH o molekulové hmotnosti $M_w = 2000$ až 5000.

2. Adhezní hmota podle bodu 1 vyznačená tím, že obsahuje přídavek acidobazického katalyzátoru například na bázi terciárního aminu v rozmezí 0,001 až 5 % hmot. na hmotnost adhezní hmoty.

3. Adhezní hmota podle bodů 1 a 2 vyznačená tím, že obsahuje přídavek plnidla například kysličník křemičitý, kysličník titaničitý, kysličník hlinitý, křemičitan zirkoničitý, optimálně s velikostí částic 0,1 až 10 μm v množství 5 až 25 % hmot. na hmotnost adhezní hmoty.