



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 23 176 T2 2007.01.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 174 456 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 23 176.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 115 671.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 59/24 (2006.01)**

C08G 59/38 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

620170 20.07.2000 US

(73) Patentinhaber:

**National Starch and Chemical Investment Holding
Corp., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Ruyters, Michel, 3980 Tessenderlo, BE; Carpenter,
Neil, 1930 Zaventem, BE; Schultz, Roseann,
Westford, Massachusetts 01886, US**

(54) Bezeichnung: **Vergussmasse mit hohem Tg**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen auf Epoxidbasis, die fähig sind, hohe Funktionstemperaturen auszuhalten, und die zur Verwendung als Vergieß- oder Einbettungs-Compounds geeignet sind.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Viele elektronische Geräte werden bei Anwendungen eingesetzt, bei denen die Funktionstemperaturen eine Höhe von 180°C haben, z.B. in Anwendungen bei Kraftfahrzeugen unter der Motorhaube. Diese elektronischen Geräte werden in organischen Materialien eingegossen oder eingebettet, welche diese Temperaturen aushalten können. Außerdem müssen die Materialien einen geringen Koeffizienten der thermischen Ausdehnung (CTE) haben, da die Temperatur, die auf das Gerät einwirkt, von jahreszeitlichen Umgebungstemperaturen bis zu den hohen Funktionstemperaturen schwankt. Ein wiederholter Wärmekreislauf bei solchen unterschiedlichen Temperaturen könnte ein Versagen des Geräts verursachen, wenn die CTE nicht ausreichend niedrig ist.

[0003] Begünstigte Verbindungen für diese Verwendungen sind Epoxidverbindungen. Typischerweise ist es möglich, eine geringe CTE zu erreichen, indem Füllstoffe der Vergieß- oder Einbettungszusammensetzung zugesetzt werden. Allerdings verwenden klassische Epoxidformulierungen feste oder hochviskose multifunktionelle Harze, um eine hohe Tg zu erreichen, und diese Verbindungen haben keine ausreichend niedrige Viskosität, um den Zusatz von ausreichend Füllstoff zu ermöglichen, um eine so niedrige CTE zu erreichen, wie sie für Anwendungen unter der Motorhaube benötigt werden. Verdünnungsmittel können der Zusammensetzung zugesetzt werden, um die Viskosität zu erniedrigen, allerdings verhindert dies wiederum die Erzielung hoher Tg-Werte.

[0004] Somit gibt es einen Bedarf für flüssige Vergieß- oder Einbettungszusammensetzungen, die den Zusatz eines hohen Volumens an Füllstoff ohne den Zusatz von Verdünnungsmitteln und ohne den Verlust hoher Tg-Werte erlauben.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung ist eine flüssige Vergießzusammensetzung auf Epoxidbasis, die eine Glasübergangstemperatur von 200°C oder höher, einen Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung gleich oder niedriger als $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und eine Viskosität innerhalb des Bereichs von 25 bis 40 Pa.s hat. Die Epoxidzusammensetzung umfasst ein cycloaliphatisches Epoxid, das in einer Menge von 50 bis 80 Gewichtsteilen vorliegt; ein multifunktionelles aromatisches Epoxid (das mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül hat), das in einer Menge von 20 bis 50 Gewichtsteilen vorliegt; ein flüssiges Anhydrid, das in einer Menge von 80 bis 150 Gewichtsteilen vorliegt; einen basischen latenten Beschleuniger, der in einer Menge von 1 bis 5 Gewichtsteilen vorliegt, und einen Füllstoff, der in einer Menge von 100 bis 500 Gewichtsteilen vorliegt. Das cycloaliphatische Epoxid oder das multifunktionelle aromatische Epoxid werden eine Flüssigkeit sein, so dass die mit Füllstoff versetzte Zusammensetzung eine Viskosität innerhalb des obigen Bereichs haben wird. Das Äquivalentverhältnis von Anhydrid zu Epoxid wird im Bereich von 0,8 bis 1,2 sein.

[0006] Cycloaliphatische Epoxidharze, die in der Vergießzusammensetzung eingesetzt werden können, umfassen 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (Union Carbide, ERL-4221), (Ciba-Geigy, CY-179) (beide Flüssigkeiten); Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (Union Carbide, ERL-4299) (Flüssigkeit); und 1,2-Epoxy-4-(2-oxiranyl)cyclohexan mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-butanol (Daicel Chemical Industries, EHPE 3180) (Feststoff).

[0007] Multifunktionelle aromatische Epoxidharze, die zur Verwendung in der Vergießzusammensetzung geeignet sind, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, multifunktionelle Bis-F-epoxidharze (z.B. das, das von Dainippon Ink & Chemical als Epiclon 8305 verkauft wird) (Flüssigkeit); 2,6-(2,3-Epoxypropyl)phenylglycidylether (eigenes Produkt von National Starch and Chemical) (Flüssigkeit); Polyglycidylether von Phenol-Formaldehyd-Novolakharzen (z.B. der, der von CVC Chemicals als Epalloy 8240 verkauft wird); Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (Ciba Specialty polymers, MY-720); Kondensationsprodukte von 1,2-Epoxy-4-(2-oxiranyl)-cyclohexan mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-butanol (Daicel Chemical Industries, EHPE 3180) (Feststoff).

[0008] Einsetzbare Anhydride umfassen flüssige cycloaliphatische Polyanhydride oder Gemische davon, z.B.

Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA), Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPA), und Methyl-endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid (NMA).

[0009] Geeignete Beschleuniger umfassen Imidazole und die Reaktionsprodukte von Diglycidylether von Bisphenol A mit Polyaminen (Ajinimoto, MY24) oder mit Imidazolen (Ajimimoto, PN-23).

[0010] Geeignete Füllstoffe können chemisch oder elektrisch leitfähig oder nicht leitfähig sein. Beispielhafte leitfähige Füllstoffe umfassen Ruß, Graphit, Gold, Silber, Kupfer, Platin, Palladium, Nickel, Aluminium, Siliziumcarbid, Bornitrid, Diamant und Aluminiumoxid. Beispiele für nicht leitfähige Füllstoffe umfassen Partikel aus Vermiculit, Glimmer, Wollastonit, Calciumcarbonat, Titandioxid, Sand, Glas, Quarz, hochdispersem Siliziumdioxid, Bariumsulfat und halogenierte Ethylenpolymere, z.B. Tetrafluorethylen, Trifluorethylen, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid und Aluminium- und Magnesiumhydrate.

Beispiele

[0011] In diesen Beispielen wurden Probenformulierungen hergestellt und bezüglich Tg (Glasübergangstemperatur) und Härtingsprofilen beurteilt. Die Formulierungen wurden hergestellt, indem die Ingredienzien bei Raumtemperatur in einem Vakuum-Hochgeschwindigkeits-Auflösungsmischer vermischt wurden und das Gemisch anschließend entgast wurde. Die Komponenten der Formulierungen sind in den folgenden Tabellen mit den jeweiligen Tg-Werten und der Zeit und der Temperatur zum Härten angegeben.

Beispiel 1

[0012] Die Formulierungen in diesem Beispiel enthielten ein cycloaliphatisches Epoxid, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat, das von Union Carbide unter der Handelsbezeichnung ERL-4221 erhältlich ist (in der Tabelle als ERL-4221 identifiziert), und multifunktionelles aromatisches Epoxid. Das aromatische Epoxid war entweder ein Bis-F-epoxid mit niedriger Viskosität, das von Dainippon Ink & Chemical unter der Handelsbezeichnung Epiclon 830S (in der Tabelle als 8305 identifiziert) erhältlich ist, oder ein eigenes multifunktionelles aromatisches Epoxid von National Starch and Chemical Company (in der Tabelle als R-1 identifiziert). Die Strukturen für diese Epoxide sind unten angegeben.

[0013] Die Formulierungen enthielten auch ein Säureanhydrid-Härtungsmittel, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (in der Tabelle als MHHPA identifiziert) und als Beschleuniger ein Aminaddukt, das von Ajinomoto als MY-24 erhältlich ist (in der Tabelle als MY-24 identifiziert).

[0014] Komponentenmengen in der Formulierung sind in Tabelle 1 in Gewichtsteilen angegeben.

Tabelle 1

Proben-ID	A	B	C	D	E	F	G
cycloaliph. ERL-4221	75	75	75	75	75	75	75
multifunktionelles Epoxid 830-S	25	25	25	-	-	-	-
multifunktionelles Epoxid R-1	-	-	-	25	25	25	25
Anhydrid MHHPA	72	90	117	91	114	136	151
Beschleuniger MY-24	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Anhydrid/Epoxid-Verhältnis	0,6	0,	1,0	0,65	0,8	1,0	1,2
Tg	111	149	151	125	130	125	-
Härten:							
Stunden/°C	1/150	1/150	1/150	2/120	2/120	2/120	
Tg	115	151	174	146	185	215-	200-
Härten:						220	220

Stunden/°C	1/150	1/150	1/150	2/120	2/120	2/120	2/120
	+	+	+	+	+	+	+
	4/180	4/180	4/180	12/200	12/200	12/200	12/200

[0015] Diese Daten zeigen, dass die Einführung eines multifunktionellen aromatischen Epoxids (R-1) die Tg um 30 bis 40°C erhöhen kann.

Beispiel 2

[0016] Die Formulierungen in diesem Beispiel enthielten nur aromatische Epoxide und kein cycloaliphatisches Epoxid. Die aromatischen Epoxide, die verwendet wurden, waren Epalloy 8240, ein epoxidiertes Orthocresolnovolak mit niedriger Viskosität mit einer Funktionalität von 2,8, das von CVC Chemicals verkauft wird (in der Tabelle als 8240 identifiziert); 4,4'-Diaminodiphenylmethan, ein tetrafunktionelles Harz, das von Ciba Specialty polymers als MY-720 verkauft wird (in der Tabelle als TGDDM identifiziert) und ein eigenes trifunktionelles aromatisches Epoxid von National Starch and Chemical Company (in der Tabelle als R-1 identifiziert). Die Strukturen für diese Epoxide sind unten angegeben.

[0017] Einige der Formulierungen enthielten Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (in der Tabelle als MHHPA identifiziert) als Härtungsmittel; andere enthielten 4,4'-Diaminodiphenylsulphon (in der Tabelle als DADPS identifiziert). DADPS ist ein Feststoff und muss in ziemlich hohen Mengen zugesetzt werden. Dadurch erhöht sich die Gesamtviskosität. R-1 (ein eigenes Epoxid von National Starch and Chemical) und Trimethylolpropan-triglycidylether (verkauft von Shell als Heloxy Modifier 48, in der Tabelle als R-101 identifiziert), beides trifunktionelle Epoxide, wurden als reaktive Verdünnungsmittel verwendet.

[0018] Die Formulierungen enthielten als Beschleuniger ein Aminaddukt, das von Ajinomoto als MY-24 im Handel ist (in der Tabelle als MY-24 identifiziert).

[0019] Komponentenmengen in der Formulierung sind als Gewichtsteile in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Proben-ID	H	I	J	K	L	M	N
8240	75	75		100	80	80	80

TGDDM			100				
R-1	25	25				20	50
R-101					20		
Anhydrid MHHPA	96	120	134				
MY-24	1,0	1,0					
DADPS				35	37	40	52
Anhydrid/Epoxid-Verhältnis	0,8	1,0	1,0				
Tg	132	161	235- 240	148	173	209	240
Härten:	2/120	2/120	1/120	2/150	2/150	2/150	2/150
Stunden/°C	+	+	+	+	+	+	+
	12/200	12/200	2/200	12/200	12/200	12/200	12/200

[0020] Diese Daten zeigen, dass es möglich ist, mit TGDDM mit einem Anhydridhärtungsmittel und mit anderen multifunktionellen aromatischen Epoxidharzen und DADPS als Härtungsmittel eine Tg von 240°C zu erreichen; in beiden Fällen ist allerdings die Viskosität zur Verwendung als Einbettungs-Compound zu hoch.

Beispiel 3

[0021] Die Probenformulierung F aus Beispiel 1 wurde mit Wollastonit von NYCO mit dem Handelsnamen Nyad 400 (in der Tabelle als Nyad 400 identifiziert) als Füllstoff versetzt, wodurch die Probenformulierung O erhalten wurde. Wie durch die Daten in Tabelle 3 gezeigt wird, veränderte der Zusatz des Füllstoffs die Tg nicht und resultierte vorteilhafterweise in einer Senkung des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von 67 auf $28-33 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Komponenten der Formulierungen sind in Gewichtsteilen angegeben.

Tabelle 3-a

Proben-ID	F	O
ERL-4221	75	75
R-1	25	
MHHPA	136	136
MY-24	1	1
Nyad 400	0	320

T _g	215-220	216-227
Härten:		
Stunden/°C	2/150 + 12/200	2/150 + 12/200
CTE		
10 ⁻⁶ K ⁻¹	66-67	26-33

[0022] Physikalische Eigenschaften für Formulierung O werden hier angegeben:

Tabelle 3-b

Viskositätsänderung
(gemessen bei 25°C)

Lagerungszeit (Tage)	gelagert bei 25°C (Pa.s)	gelagert bei 6°C (Pa.s)
0	14,8	14,8
4	14,5	12,2
7	15,7	11,5
11	26,1	13,4
19	46,9	14,8
25	96,3	17,3

Tabelle 3-c

Wasserabsorption

24h / 25°C	1h / 100°C
+0,08%	+0,05%

Tabelle 3-d

Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) & Verlustfaktor ($\tan \delta$)

v	ϵ_r	δ
50 Hz	4,6	0,010
1 kHz	4,1	0,007
1 MHz	3,9	0,012

Tabelle 3-e

spezifischer Oberflächenwiderstand (ρ_s): $1,9 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$
Härtungsschrumpfung: -1,5%
Thermische Leitfähigkeit: 0,48 W/mK

Beispiel 4

[0023] Alle Formulierungen in diesem Beispiel wurden, wie es zu Beginn des Abschnitts Beispiele dieser Beschreibung angegeben ist, hergestellt, mit Ausnahme von Formulierung T, in der EHPE 3150 in ERL-4221 bei einer Temperatur von 80°C gelöst wurde, worauf sich ein Kühlen auf Raumtemperatur anschloss, bevor der Rest der Formulierungskomponenten zugesetzt wurde.

[0024] In der Tabelle identifiziert EHPE ein Kondensationsprodukt von 1,2-Epoxy-4-(2-oxiranyl)cyclohexan mit 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-butanol; Bis-F identifiziert ein Bis-F-phenolepoxidharz; NMA identifiziert Methylendimethyltetrahydrophthalsäureanhydrid (Nadinsäuremethylanhydrid); und der Rest der Komponenten ist wie in den obigen Beispielen definiert.

Tabelle 4-a

Proben-ID	P	Q	R	S	T
R91	75	75	75	75	75
BisF	25				
EHPE 3150			25		25
RAS1		25		25	
MHHPA	151	136	113		
NMA				132	121
MY-24	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Anhydrid/Epoxid-Verhältnis	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0
Härten: Stunden/°C	1/150 + 12/200	2/120 + 12/200	2/120 + 12/200	1/150 + 12/200	1/150 + 12/200
Tg	174	215-220	225	233	237

[0025] Die Formulierungen und Tg-Werte für diese Formulierungen veranschaulichen, dass es durch Ersetzen des bifunktionellen BisF-Harzes durch ein multifunktionelles Harz, z.B. R-1 oder EH-PE 3150, möglich ist, die Tg um wenigstens 40°C zu erhöhen.

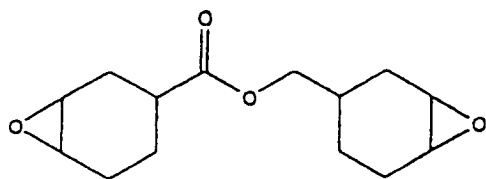
[0026] Die Probenformulierungen S und T aus Tabelle 4-a wurden mit Wollastonit (Calciumsilikat) bzw. Siliziumdioxid als Füllstoffe versetzt und als Proben U und V neu konzipiert. Die Füllstoffe wurden mit Hilfe eines Vakuum-Hochgeschwindigkeits-Auflösungsmischers zugesetzt. Die Formulierungen, die Tgs, die Härtingsprofile, CTE und Viskosität sind wie in Tabelle 4-b angegeben.

Tabelle 4-b

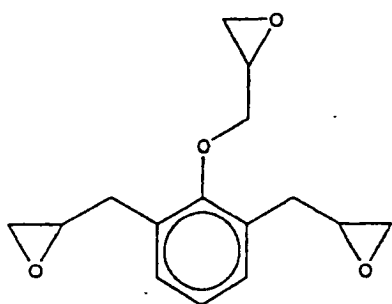
Proben-ID	U	V
Probe S	100	
Probe T		100
Wollastonit	57	
Siliciumdioxid		57
Härten:	2/120	1/150
Stunden/°C	+ 12/200	+ 12/200
Tg	222	233
CTE	34	45
Anfangsviskosität (Pa.s)	24	18
nach 6°C		
für 97 Tage	31	25

[0027] Die Daten zeigen, dass es möglich ist, ein Einkomponenten-Compound mit niedriger Viskosität herzustellen, das bei 6°C eine gute Lagerstabilität zeigt.

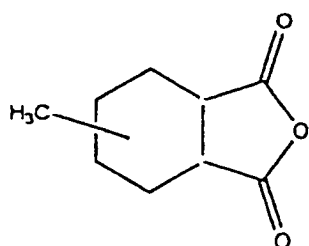
Strukturen von Verbindungen



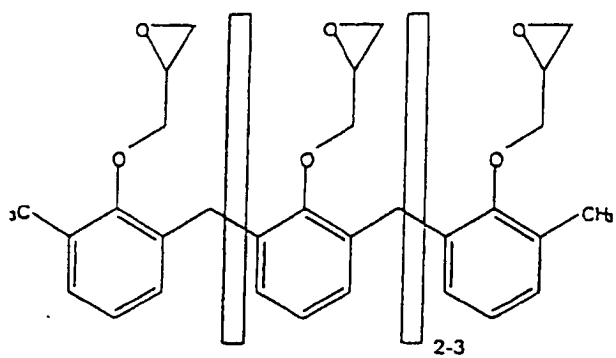
ERL-4221



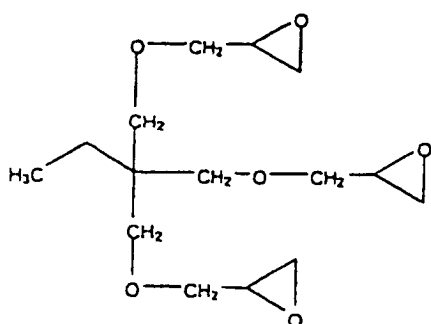
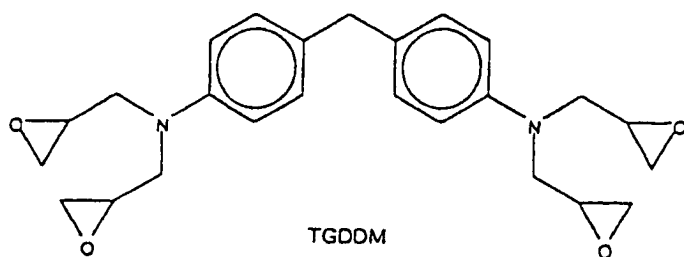
R-1



MHHPA



Epalloy 8240



Patentansprüche

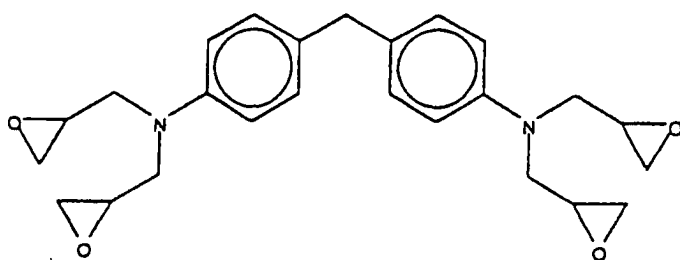
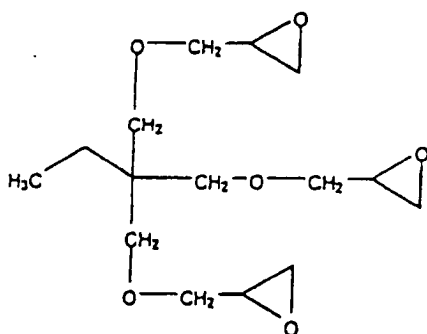
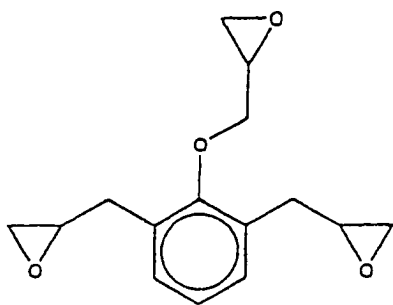
1. Vergieß- oder Einbettungszusammensetzung, umfassend

- (a) ein cycloaliphatisches Epoxid, das in einer Menge von 50 bis 80 Gewichtsteilen vorliegt;
- (b) ein multifunktionelles aromatisches Epoxid, das mehr als zwei Epoxidgruppen pro Molekül hat, das in einer Menge von 20 bis 50 Gewichtsteilen vorliegt;
- (c) ein flüssiges Anhydrid, das in einer Menge von 80 bis 150 Gewichtsteilen vorliegt;
- (d) einen basischen latenten Beschleuniger, der in einer Menge von 1 bis 5 Gewichtsteilen vorliegt, und
- (e) einen Füllstoff, der in einer Menge von 100 bis 500 Gewichtsteilen vorliegt;

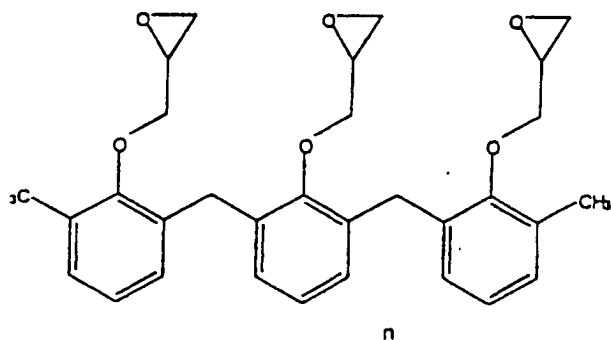
dadurch gekennzeichnet, dass entweder das cycloaliphatische Epoxid oder das multifunktionelle aromatische Epoxid eine Flüssigkeit sein wird, die Füllstoff enthaltende Zusammensetzung eine Viskosität innerhalb des Bereichs von 25 bis 40 Pa.s, einen Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung gleich oder niedriger als $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, eine Glasübergangstemperatur von 200°C oder höher und ein Verhältnis von Anhydrid- zu Epoxyäquivalenten innerhalb des Bereichs von 0,8 bis 1,2 haben wird.

2. Vergieß- oder Einbettungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das cycloaliphatische Epoxid 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat ist.

3. Vergieß- oder Einbettungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das multifunktionelle aromatische Epoxid aus der Gruppe von Epoxiden mit den folgenden Strukturen ausgewählt ist:



und



worin n 2–3 ist.

4. Vergieß- oder Einbettungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Anhydrid Methylhexahydrophthalsäureanhydrid oder Methylendomethylen-terephthalsäureanhydrid ist.

5. Vergieß- oder Einbettungszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Füllstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ruß, Graphit, Gold, Silber, Kupfer, Platin, Palladium, Nickel, Aluminium, Siliziumcarbid, Bornitrid, Diamant, Aluminiumoxid, Vermiculit, Glimmer, Wollastonit, Calciumcarbonat, Titandioxid, Sand, Glas, hochdisperses Siliziumdioxid, gerauchtes Siliziumdioxid, Bariumsulfat, Tetrafluorethylen, Trifluorethylen, Vinylidenfluorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylchlorid.

6. Vergieß- oder Einbettungszusammensetzung nach Anspruch 5, wobei der Füllstoff Wollastonit ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen