



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99807440.3

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1106905C

[22] 申请日 1999.6.15 [21] 申请号 99807440.3

[30] 优先权

[32] 1998.6.15 [33] DE [31] 19826756.8

[86] 国际申请 PCT/DE99/01777 1999.6.15

[87] 国际公布 WO99/65640 德 1999.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.15

[71] 专利权人 于尔根·舒尔策

地址 德国波茨坦

共同专利权人 沃尔特·普罗奇

[72] 发明人 于尔根·舒尔策 沃尔特·普罗奇

[56] 参考文献

US4944326A 1991.02.19 C08K9/0-6

WO97/33713A1 1997.09.18 B23K35/02

审查员 杨开宁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

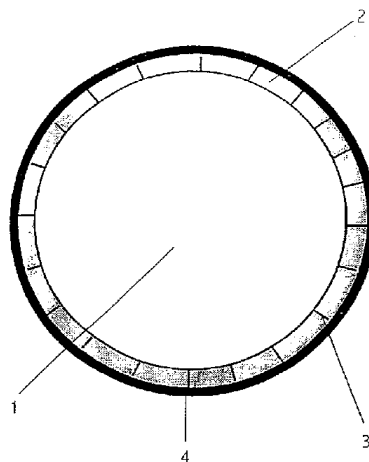
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 焊料金属粉末的封装方法和按此方法制得的焊料金属粉末

[57] 摘要

本发明涉及封装焊料金属粉末的方法和由该方法生产的焊料金属粉末。 本方法包含以下步骤：

a) 由粉末和一种憎水液体制备一种悬浮体, b) 通过添加一种阳离子表面活性剂, 在每一个金属粒子上产生一种疏水的表面层, c) 搅拌由步骤 a) 和 b) 得到的混合物, 直至形成一种粘性的均匀物质, d) 在步骤 c) 物质中加入一种可自由基聚合的单体, e) 加入一种有机引发剂以引发一种界面聚合反应, f) 向一个含水物质中引入步骤 e) 的物质, 和 g) 冷却、洗涤和分离封装的焊剂粉末。



1. 一种封装焊料金属粉末的方法，其中该粉末通过一种在焊料粉末表面上进行的聚合反应用一种薄的聚合物保护层覆盖，该方法具有下列步骤：

- a) 由粉末和一种憎水液体制备一种悬浮体，
- b) 通过添加一种其链长为 $C_1 - C_{20}$ 的阳离子表面活性剂、并不断搅拌以致在步骤 a) 的憎水层上形成一种刷层结构，在每一个金属粒子上产生一种疏水的表面层，
- c) 搅拌由步骤 a) 和 b) 得到的混合物，直至形成一种粘性的均匀物质，
- d) 在步骤 c) 物质中加入一种可自由基聚合的单体，它应具有这样的性能，在焊剂粉末的固相线温度之下，它能形成一种其玻璃化温度 T_g 至少为 60°C 的热塑性聚合物，
- e) 在形成一种步骤 a) 的憎水层和形成一种由热塑性聚合物 - 它有助熔剂性质 - 构成的保护层的情况下，加入一种有机引发剂以引发一种界面聚合反应，
- f) 在不断搅拌下向一个含水容器引入步骤 e) 的物质，其中为了使悬浮稳定化，该容器中含一个乳化器，控制温度为 $50 - 90^\circ\text{C}$ 并在该温度下保持至少 120 分钟来控制聚合反应，和
- g) 冷却、洗涤和分离在步骤 e) 和 f) 中封装的焊剂粉末。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，作为憎水性液体，采用不干燥的植物性和/或动物性油和/或芳烃溶剂。

3. 按照权利要求 2 的方法，其特征在于，作为憎水性液体，采用蓖麻油、橄榄油或花生油。

4. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，作为表面活性剂，采用季铵盐。

5. 按照权利要求 4 的方法，其特征在于，作为表面活性剂，采用十二烷基三甲基氯化铵或十六烷基三甲基氯化铵。

6. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于, 作为单体, 采用甲基丙烯酸-2-羟基乙酯或甲基丙烯酸甲酯。

7. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于, 作为引发剂, 采用有机过氧化物或偶氮化合物。

8. 用于实施按照权利要求 1 的方法的微封装的焊料金属粉末, 它具有其直径为 $1-100\ \mu\text{m}$ 的焊料金属颗粒和封装该金属颗粒的聚合物层, 其中带有一种表面活性的憎水液体和一种表面活性剂(2)的颗粒(1)形成一种刷层状结构, 在其中机械式地固化有一种具有助熔剂性质的热塑性聚合物封装壁(4), 且在颗粒的固相线温度之下, 聚合物封装壁的玻璃化温度 T_g 至少为 60°C 。

9. 按照权利要求 8 的微封装的焊料金属粉末, 其特征在于, 憎水液体是一种不干燥的植物性和/或动物性油和/或芳烃溶剂。

10. 按照权利要求 9 的微封装的焊料金属粉末, 其特征在于, 憎水性液体是蓖麻油、橄榄油或花生油。

11. 按照权利要求 8 的微封装的焊料金属粉末, 其特征在于, 表面活性剂是一种阳离子表面活性剂, 其链长为 C_1-C_{20} , 其长度由聚合物层的层厚决定。

12. 按照权利要求 8 的微封装的焊料金属粉末, 其特征在于, 聚合物由一种可自由基聚合的单体形成。

焊料金属粉末的封装方法 和按此方法制得的焊料金属粉末

本发明涉及一种封装焊料金属粉末、特别是很细的焊料金属粉末的方法，其中粉末通过一种在焊料粉末的表面上进行的聚合反应用一种薄的聚合物保护层覆盖。

本发明此外涉及一种按此方法制得的焊料金属粉末，它具有其粒径为 $1 - 100\mu\text{m}$ 的焊料金属核和一种包围着核的聚合物保护层。

属于这类的、制备微粒化的软熔焊剂的方法由 DE 4402042 A1 已知，其中密致的焊料金属借助一种射流分散方法熔融于一种可高温退火的有机液体中，使之成为球珠状对称的、直径优选为 $3 - 10\mu\text{m}$ 的晶粒（Kornband）；且这样来除去有机液体，以使金属颗粒保持被覆盖，以便它们能转换成一种乳液且使悬浮液和乳液的各个粒子按照复合乳粒和并（Komplekoazervation）的方法覆盖上一层层厚范围为 $50 - 25\text{nm}$ 的蜜胺聚合物。随后将微粒化的有机相与微粒化的金属相定量分开。

该微粒化的金属粉末虽然被一种硬塑性聚合物体系保护起来了，然而仅当采用很强烈地活化了的助熔剂时才可将它释放出来。该助熔剂导致微电子电路的破坏且因而不适宜的。

此外由 EP 0556 864 A1 已知一种粉状焊剂，它带有一种由聚对亚苯基二甲基构成的保护层。该聚对亚苯基二甲基层借助于一种蒸汽分离器涂覆上去，其中二聚体借助热解作用分解成为单体，单体由气相中凝聚于粉末粒子的表面，在表面上实现聚合反应和成膜。

该已知方法的缺点是，用于焊膏中必要的小于 100nm 的层厚不能保证对所有粒子进行完全的封装，且对于焊剂粉末具有有害作用的小分子如水和气体如氧和二氧化硫均有可测到的可渗透性。

同时此已知封装材料还具有这样的缺点，即它只可与高活性的助熔剂熔解。它至今仍未见到用于一种焊接方法中。

在这些现有技术的基础上,本发明的任务是,提供一种改进的这类方法和改进的这类微封装的焊料,以使金属粉末被保护,免于受到外界氧化性的影响,且同时使金属粉末的封装物在不受助熔剂影响而只受温度作用而释放出金属粉末。

本方法具有以下工艺步骤:

a)由粉末和一种憎水液体制备一种悬浮体,

b)通过添加一种其链长为 $C_1 - C_{20}$ 的阳离子表面活性剂、并不断搅拌以致在步骤 a)的憎水层上形成一种刷层结构(Bürsten struktur),在每一个金属粒子上产生一种疏水的表面层,

c)搅拌由步骤 a)和 b)得到的混合物,直至形成一种粘性的均匀物质,

d)在步骤 c)物质中加入一种可自由基聚合的单体,它应具有这样的性能,在焊剂粉末的固相线温度之下,它能形成一种其玻璃化温度 T_g 至少为 60°C 的热塑性聚合物,

e)在形成一种步骤 a)的憎水层和形成一种由热塑性聚合物 - 它有助熔剂性质 - 构成的保护层的情况下,加入一种有机引发剂以引发一种界面聚合反应,

f)在不断搅拌下向一个含水容器引入步骤 e)的物质,其中为了使悬浮稳定化,该容器中含一个乳化器,控制温度为 $50 - 90^\circ\text{C}$ 并在该温度下保持至少 120 分钟来控制聚合反应,和

g) 冷却、洗涤和分离在步骤 e)和 f)中封装的焊剂粉末。

按本发明方法的一个优选实施方案,用作憎水性液体的是不干燥的植物性和/或动物性油和/或芳香溶剂。植物性油优选蓖麻油、橄榄油或花生油。

在本发明方法的其它实施方案中,表面活性剂是季铵盐,优选十二烷基三甲基氯化铵或十六烷基三甲基氯化铵。

按本发明方法的另一个特征在于,单体采用甲基丙烯酸 - 2 - 羟乙基酯或甲基丙烯酸甲酯。

为了引导聚合反应,采用的引发剂是有机过氧化物或偶氮化合物。

本发明的目的此外还可通过一种微封装的焊剂金属粉末来达到,具

有一种表面活性的憎水液体和一种表面活性剂的该金属粒子形成一种类似刷层的结构，在其中已机械式地固化形成了一种具有助溶剂性能的热塑性聚合物封装物壁层，其中在颗粒的固相线温度之下，封装物壁层具有的玻璃化温度至少为 60℃。

按照另一个特征，在金属颗粒上的憎水层由一种不干燥性的植物性和/或动物性油和/或芳香溶剂组成，优选为蓖麻油、橄榄油或花生油，和一种其链长为 $C_1 - C_{20}$ 的阳离子表面活性剂，其长度由封装物壁层厚度确定。

用于形成封装物壁的适宜单体是可自由基聚合的单体，优选甲基丙烯酸-2-羟乙基酯或甲基丙烯酸甲酯。

通过按本发明的微封装，一方面实现了粉末性能的保护。同时壁壳层保证了颗粒免受大气作用的影响如氧化、空气湿分和生成盖层。通过活化剂对焊膏内金属颗粒的氧化性侵蚀将同样受到阻止。借此还提高了对抗不希望的化学反应的稳定性。关于焊膏的可操作性和储存稳定性等使用性能也明显改善。

在用于膏体或颜料中时，在无机颗粒上的按本发明的封装壁层还导致了一种明显改进了的、该粒子在聚合物基质上的结合作用，它导致较低的沉积速率和改进的流变性能。

所采用的聚合物具有 60-70℃ 的玻璃化温度，即这样的温度，在该温度下聚合物转变到其塑性状态。这保证聚合物封装壁壳在熔化前即释放出金属粉末并不妨碍焊接过程。通过选择按本发明的单体，封装材料具有助熔剂性能。

通过参考后附的附图来用以下叙述解释其它的优点和细节。

本发明将随后用多个实施例详细解释。

本发明申请的附图示意了一种按本发明方法封装了的金属颗粒的原则结构。

金属颗粒的标号为 1。在颗粒 1 外面是一层由非干燥性植物油例如蓖麻油构成的层 2 作为憎水的界面层。在颗粒 1 上具有较长链的表面活性剂 3，例如十二烷基三甲基氯化铵，它具有刷层状的结构。

在该结构中夹有热塑性聚合物封装物壁层 4。

实施例 1

为进行按本发明的焊料粉末的微封装，称重约 100 - 200 克含油约 15% 的焊料。向该称重物中加入一定量的表面活性剂溶液。表面活性剂的加入量取决于其种类且对十二烷基三甲基氯化铵而言为至少 0.053mg/克焊料。随在称重物中油的含量而不同，将采用过量的表面活性剂，可证明在某一已知界限内可无问题地用于其它工艺中（理论量的 110%，基于总称重物计，将无效果）。

然后将该焊料 - 表面活性剂 - 油体系借助搅拌强烈地混合。当该混合物均匀并形成了一种均匀的物料时，再按每克焊料加入 1 - 4mg 甲基丙烯酸 - 2 - 羟基乙基酯和每克单体加入 0.1 - 0.3mg 过氧化苯甲酰并强烈混合。

在一个玻璃烧瓶中放入带 0.1 - 1.0% 聚乙烯基吡咯烷酮 K 90 的 600 - 800ml 水。该容器用一个分散仪如转数为 7200 转/分钟的 Ultra-Turraol (IKA 公司) 搅拌。向该容器中加入所说焊料 - 油 - 表面活性剂混合物并将转数升高至 9000 转/分钟。此后将该体系于 55℃ 下加热。保持该温度 90 分钟，然后再升至 65℃。第二个反应阶段持续 120 分钟。然后使之冷却到室温并滗出上清液。反应内容物用少量乙醇清洗，以便为过渡到用二氯甲烷清洗作准备。

在倾析出醇后，在玻璃烧瓶底部存在的焊料粉末放在二氯甲烷中搅拌并转移到另一个玻璃烧瓶中。该“清洗过程”进行多次，直至上清液保持清亮为止。然后在室温下干燥仍潮湿的焊料粉末。

实施例 2

将 250g 焊料粉末与 14mg 十六烷基三甲基氯化铵、0.9g 甲基丙烯酸甲酯和于 40g 花生油中的 260mg 过氧化苯甲酰混合。

将该反应混合物置于 600ml 水中并在 9000 转/分钟下悬浮。一旦形成了一种均匀悬浮液，升温至 60℃。90 分钟后升温 10℃ 并在该温度下保持 120 分钟。然后冷却并类似于实施例 1 作后续处理。

所采用的标号的对照表

金属颗粒 1

油层	2
表面活性剂	3
聚合物封装壁	4

