



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **227 823 A1**
 4(51) H 01 B 3/48
 H 01 B 3/38
 B 32 B 33/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP H 01 B / 262 237 6	(22)	24.04.84	(44)	25.09.85
(71)	VEB Sprela-Werke Spremberg, BT Plasta Erkner, 1250 Erkner, Berliner Straße 3-8, DD				
(72)	Goetzky, Peter, Dr. rer. nat.; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Hitzer, Hannelore, Dr. rer. nat.; Moebes, Wolfgang, Dr.; Fielitz, Ilse, Dipl.-Chem.; Döring, Dieter, Dipl.-Chem.; Quast, Otto; Grubits, Reinhard, DD				
(54)	Flammwidrige Elektroisolier-Schichtpreßstoffe				

(57) Die Erfindung betrifft flammwidrige Elektroisolier-Schichtpreßstoffe, die als Basismaterial für gedruckte Schaltungen verwendet werden. Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Schichtpreßstoffen, die eine hohe Flammwidrigkeit aufweisen und die bei geringer Sprödigkeit eine gute Kaltstanzbarkeit und eine niedrige Wasseraufnahme aufweisen. Aufgabe der Erfindung sind flammwidrige Schichtpreßstoffe, die Stickstoff und Phosphor enthalten und die eine reguläre makromolekulare Struktur der polymeren Matrix aufweisen. Erfindungsgemäß werden Elektroisolier-Schichtpreßstoffe hergestellt, daß zur Tränkung der flächigen Trägermaterialien Imprägniermischungen eingesetzt werden, die ein PF-Resol enthält, welches unter Einsatz von 0,6 bis 0,9 Mol Formaldehyd je Mol phenolischer Komponente hergestellt ist, und Alkoxymethylgruppen tragende organische Stickstoffverbindungen enthalten, wobei das molare Verhältnis der Stickstoffverbindungen zur phenolischen Komponente 0,1 bis 0,8 beträgt.

Erfindungsansprüche:

1. Flammwidrige Elektroisoler-Schichtpreßstoffe, bestehend aus flächigen Trägermaterialien, die mit Phenolharz enthaltenen Imprägniermischungen getränkt und unter Druck und Hitze verpreßt werden, wobei die Phenolharze mit ungesättigten pflanzlichen Ölen und/oder Trisarylphosphaten und/oder synthetischen polymeren Flexibilisatoren modifiziert sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Tränkung der flächigen Trägermaterialien Imprägniermischungen eingesetzt werden, die ein PF-Resol, welches unter Einsatz von 0,6 bis 0,9 Mol, vorzugsweise 0,75–0,85 Mol Formaldehyd je Mol phenolischer Komponente hergestellt ist, und Alkoxymethylgruppen tragende organische Stickstoffverbindungen, vorzugsweise Alkylether von N-Hydroxymethylverbindungen mit stickstoffhaltigen Derivaten der Kohlensäure, vorzugsweise des Melamins oder des Dicyandiamids enthalten, wobei das molare Verhältnis der Stickstoffverbindungen zur phenolischen Komponente 0,1 bis 0,8 vorzugsweise 0,25–0,5 beträgt.
2. Flammwidrige Elektroisoler-Schichtpreßstoffe nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Imprägniermischungen, die mehrere verschiedenartige PF-Resole enthalten, ein PF-Resol ein Molverhältnis von Formaldehyd zu Phenol 0,9:1 aufweist.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft flammwidrige Elektroisoler-Schichtpreßstoffe für die Elektrotechnik und Elektronik, die als Basismaterial für gedruckte Schaltungen oder als mechanisch belastbares Elektroisoliermaterial angewendet werden können.

Die erzielbare Flammwidrigkeit entspricht der Stufe V0 oder V1 nach dem UL 94-Test, Sauerstoffindices von 30–35%.

Die Schichtpreßstoffe erfüllen die Eigenschaftsanforderungen wie sie in den Normblättern festgelegt sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Schichtpreßstoffe für die Elektrotechnik und Elektronik sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Sie bestehen aus Papier- oder Gewebelagen, die mit elektrisch isolierenden organischen Bindemitteln, z. B. Phenolharze, Epoxydharze, Silikone, imprägniert sind. Wegen des günstigen Gebrauchswert-Kosten-Verhältnisses haben Phenolharze und cellulosehaltige Trägermaterialien als Komponenten der Schichtpreßstoffe besondere Bedeutung. Ein erheblicher Teil der Schichtpreßstoffe wird als Basismaterial für gedruckte Schaltungen verwendet. In diesem Fall wird das Material bereits während des Verpressens ein- oder beidseitig mit dünnen Metallschichten, hauptsächlich Kupfer, versehen. Die Herstellung der Elektroisoler-Schichtpreßstoffe erfolgt in der Praxis durch kontinuierliches Imprägnieren bzw. Lackieren von Papier- oder Gewebelagen. Das imprägnierte Material wird einer Wärmebehandlung unterzogen, wobei die Lösungsmittel verdunsten und das organische Bindemittel in begrenztem Umfang anhärtet. Es gehört zum Stand der Technik, den zum Imprägnieren verwendeten Phenolharzlösungen weitere Modifizierungskomponenten zuzusetzen wie z. B. niedrigmolekulare Phenolharze, Weichmacher und Flammenschutzmittel, um bestimmte Grundtypen von Schichtpreßstoffen zu erhalten. Je nach der gewünschten Dicke des Schichtpreßstoffs wird eine entsprechende Anzahl von Bögen dieser sogenannten Prepregs aufeinandergestapelt und unter Anwendung von Druck und Hitze verpreßt, wobei das Harz vollständig aushärtet. Häufig wird bereits während des Verpressens die Metallfolie aufkaschiert.

In den letzten Jahren sind die Anforderungen an die Elektroisoler-Schichtpreßstoffe sprunghaft gestiegen. Von den Anwendern elektronischer Geräte wird eine hohe Zuverlässigkeit gefordert. Aus der Tendenz der Miniaturisierung resultiert auch für die phenolharzgebundenen Schichtpreßstoffe die Notwendigkeit zu hoher Dimensionsstabilität. Letztere muß z. B. während des Zuschneidens der Tafeln gewährleistet sein. Hier wirkt es sich günstig aus, wenn das Material kaltstanzbar ist, da ein Stanzen von erwärmten Platten in der Regel zu Maßungenauigkeiten führt, hervorgerufen durch ungleichmäßiges Ausdehnen in verschiedenen Richtungen. Die Kaltstanzbarkeit von Schichtpreßstoffen wird z. B. durch Modifizierung mit ungesättigten pflanzlichen Ölen oder anderen Modifizierungskomponenten mit flexibilisierender Wirkung erreicht.

Für viele Einsatzgebiete, z. B. für Konsumgüter der elektronischen Industrie, werden aus Sicherheitsgründen flammwidrige Schichtpreßstoffe benötigt. Auf hochwertige Qualitäten wird die Klassifikation nach der Prüfvorschrift 94 der Underwriter Laboratories angewendet. Von den Anwendern wird gegenwärtig in der Regel die Stufe V1, jedoch zunehmend auf die höchste Stufe V0 gefordert. Aus der Vielzahl der Testmethoden findet die Bestimmung des Sauerstoffindex' breite Anwendung. Der Kennwert entspricht dem Prozentgehalt Sauerstoff in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch, in dem das Material unter standardisierten Bedingungen kerzenähnlich brennt und nach 3 Minuten erlischt. Hochflammwidrige Materialien weisen Kennwerte über 30% auf.

Bekannte technische Lösungen, die die gewünschte Schwerentflammbarkeit erreichen, setzen den zur Imprägnierung verwendeten Phenolharzlösungen Brom enthaltende Substanzen, z. B. bromierte Diphenylether oder Tetrabromdian, zu. Die erhaltenen Schichtpreßstoffe weisen gute Eigenschaften auf, haben jedoch den Nachteil, daß bei einem Brand stark saure, Bromwasserstoff enthaltende Gase entstehen. Daraus resultieren Anwenderforderungen nach Elektroisolerstoffen, die ohne Verwendung von Brom oder Chlor enthaltenden Zusätzen flammwidrig ausgerüstet sind. Es ist bekannt, daß man polymere Werkstoffe mit flammwidrigen Eigenschaften erhält, wenn Stickstoff und Phosphor enthaltende Substanzen zugesetzt werden. Das ist auch bei Elektroisoler-Schichtpreßstoffen bereits genutzt worden. Der Einsatz organischer Phosphorsäureester wird im US-PS 1439056 beschrieben. Ihre Anwendung für Schichtpreßstoffe ist sehr verbreitet, allerdings vorrangig mit dem Ziel der Flexibilisierung. Die Einführung von Stickstoff in Phenolharze ist bei Preßmassen mit Melaminharzen erfolgreich gelungen. Die für die Modifizierung von Preßmassen verwendeten Melaminharze sind jedoch in den üblichen Imprägnierlösungen nicht löslich. Führt man die Kondensation der Melaminharze nur so weit, daß sie noch löslich sind, so weisen sie eine sehr geringe Lagerstabilität auf und sind in der Regel mit den relativ hydrophoben Phenolharzen nur begrenzt mischbar. Deshalb hat man Cellulosepapier in einer ersten Stufe mit Melaminharz oder einer Kombination aus niedrigmolekularem Phenolharz und Melaminharz vorimprägniert und in einer zweiten Stufe das hydrophobe, mit Holzöl und Tricresylphosphat modifizierte Phenolharz aufgebracht (KNOP/SCHIEB, Phenolic Resins, 1981, Seite 174). Eine Zweistufenimprägnierung bedeutet jedoch gegenüber dem Stand der Technik einen Produktivitätsverlust.

Wandelt man die Hydroxymethylgruppen eines Melaminharzes durch Verethern mit Alkoholen in Alkoxymethylgruppen um, so erhält man lagerstabile Produkte, die mit den Imprägnierlösungen mischbar sind. Es wird möglich, soviel Stickstoff einzuführen, daß die Flammwidrigkeitsstufe V0 erreicht wird. Solche Schichtpreßstoffe erreichen jedoch nur einen Teil der in

den Normblättern festgelegten Kennwerte. Meist ist die Wasseraufnahme zu hoch und damit die Elektroisolation in feuchter Atmosphäre nicht gewährleistet. Das Material ist spröde, die Lötbadbeständigkeit ist geringer als bei den Standardtypen, und auch die Beständigkeit bei den galvanischen Prozessen der Leiterplattenfertigung befriedigt nicht, insgesamt ist einzuschätzen, daß die Aufgabe, Stickstoff in phenolharzgebundene Schichtpreßstoffe einzuführen, noch nicht gelöst ist.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, der elektrotechnischen und elektronischen Industrie und anderen Anwendern Schichtpreßstoffe auf Basis von flächigen Trägermaterialien und modifizierten Phenolharzen zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Flammwidrigkeit aufweisen und mit denen alle genormten Qualitätsparameter erreicht werden. Sie sollen insbesondere bei einem Brand keine korrosiven Gase abgeben, eine geringe Sprödigkeit bei ausreichender Flexibilisierung auch Kaltstanzbarkeit, eine niedrige Wasseraufnahme, eine gute Lötbadbeständigkeit und gute Elektroisolationseigenschaften aufweisen. Das Verfahren zur Herstellung der Schichtpreßstoffe soll technologisch einfach und auf den vorhandenen Anlagen realisierbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung flammwidriger Schichtpreßstoffe, die Stickstoff und Phosphor enthalten und eine reguläre makromolekulare Struktur der polymeren Matrix als wesentliche Voraussetzung hochwertiger Gebrauchseigenschaften aufweisen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen flammwidrigen Schichtpreßstoffe für die Elektroindustrie und elektronische Industrie, die der Klassifizierung V1 oder V0 in der Norm UL 94 entsprechen, verwendet für das Imprägnieren von flächigen Trägermaterialien Imprägniermischungen, die außer den üblichen Zusätzen wie Phosphorsäureester und Flexibilisatoren als wesentliche Bestandteile spezielle Phenolharz-Resole und Alkoxyethylgruppen tragende organische Stickstoffverbindungen enthalten.

Die speziellen Phenolharz-Resole werden unter Einsatz von 0,6–0,9 Mol, vorzugsweise 0,75–0,85 Mol Formaldehyd je Mol phenolischer Komponente hergestellt. Als Phenole können das Phenol selbst, technische Cresol-Gemische, mit Holzöl alkylierte oder styrolisierte Phenole eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind Ammoniak, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid oder aliphatische Amine, wie z. B. Triethylamin. Nach der Kondensation wird den Resolen durch Destillation im Vakuum das Wasser entzogen. Ist für die Imprägnierung die Anwesenheit von Wasser erwünscht, kann die Destillationsstufe entfallen. Unmittelbar nach dem Abdestillieren des Wassers wird das Harz in einem Lösungsmittel gelöst. Geeignet sind die aliphatischen Alkohole, Ketone, Ether und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methanol, Ethanol, Isobutanol, Aceton, Methylglykol und Toluol oder Gemische.

Die erfindungsgemäß verwendeten Alkoxyethylgruppen tragenden organischen Stickstoffverbindungen sind prinzipiell bekannt. Die Grundkörper sind Derivate der Kohlensäure, z. B. Melamin, Dicyandiamid oder Harnstoff. Diese werden zunächst mit Formaldehyd zu Hydroxymethylverbindungen umgesetzt und anschließend mit einem aliphatischen Alkohol wie Methanol oder Isobutanol verethert. Vorzugsweise geeignet sind das Trismethoxymethylmelamin oder N,N'-Dimethoxymethylharnstoff.

Das molare Verhältnis der Stickstoffverbindungen zur phenolischen Komponente beträgt erfindungsgemäß 0,1–0,8 in Abhängigkeit vom angestrebten Stickstoffgehalt, vorzugsweise 0,25–0,5. Das Verhältnis zwischen Formaldehyd und den Phenolen in den speziellen Phenolharz-Resolen muß in Abhängigkeit von Art und Menge der Stickstoffverbindungen variiert werden. Bei hohem Anteil der organischen Stickstoffverbindungen, oder wenn diese drei oder mehr Alkoxyethylgruppen tragen, ist bei der Phenolresol-Synthese ein Verhältnis von Formaldehyd zu Phenol von 0,6–0,7 zu wählen. Bei geringem Anteil der Stickstoffverbindungen, oder wenn diese nur 1–2 Alkoxyethylgruppen tragen, kann bei der Resol-Synthese ein Verhältnis von Formaldehyd zu Phenol von 0,8–0,9 gewählt werden. Dann bildet sich bei den Härtungsstufen des Trocknens und Verpressens eine reguläre Struktur der polymeren Matrix aus, die in Verbindung mit dem flächigen Trägermaterial die hochwertigen Eigenschaften des Schichtpreßstoffs gewährleistet.

Als flächige Trägermaterialien können Cellulosepapiere, vorzugsweise das Baumwollinterspapier, aber auch Glas- oder Synthesefaservliese sowie entsprechende Gewebe eingesetzt werden. Die Imprägnierung der Festigkeitsträger kann auf den in der industriellen Praxis üblichen kontinuierlichen Tränk- und Trockenanlagen entweder einstufig oder mit einer Vorimprägnierstufe durchgeführt werden. Bei der Einstufentechnologie kann mit einer Imprägniermischung von zwei oder drei Phenolharzen gearbeitet werden, die sich durch ihren Kondensationsgrad und die Hydrophilie unterscheiden. Bei dieser Imprägniermischung wird das den Hauptanteil bildende Resol mit weniger als einem Mol Formaldehyd je Mol der phenolischen Komponente hergestellt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, jedes der eingesetzten Resole mit Formaldehyd-Unterschuß zu synthetisieren. Die Reaktivität der Imprägniermischung ist so groß, daß auf kontinuierlichen Anlagen mit hohen Durchlaufgeschwindigkeiten gearbeitet werden kann. Das erhaltene Prepregmaterial wird in üblicher Weise zugschnitten und die entsprechend der gewünschten Dicke erforderliche Anzahl der Lagen unter Druck und bei erhöhter Temperatur verpreßt. Dabei kann im selben Arbeitsgang eine klebstoffbeschichtete Kupferfolie aufkaschiert werden. Die mit dem angewendeten Verfahren erzielte Einführung von chemisch gebundenem Stickstoff in einen Schichtpreßstoff bewirkt eine hohe Flammwidrigkeit. Das Brandverhalten entspricht der Stufe V1, bei mehr als 3–4% Stickstoff und 1–1,5% Phosphor der Stufe V0, die Sauerstoffindizes erreichen Werte von 30 bzw. 33%. Im Falle eines Brandes entstehen keine korrodierend wirkenden Gase, es war nicht ohne weiteres zu erwarten, daß nach dem angewendeten Verfahren hergestellte Elektroisolier-Schichtpreßstoffe hochwertige Eigenschaften aufweisen. Resole, die mit weniger als ein Mol Formaldehyd je Mol phenolischer Komponente hergestellt worden sind, härten für sich nicht zum duroplastischen Werkstoff. Auch der Zusatz von Härtungsmitteln, wie sie für die Verarbeitung der Novolake verwendet werden (z. B. Hexamethylentetramin), führt nicht zu brauchbaren Elektroisolier-Schichtpreßstoffen. Melaminharze und Dicyandiamidharze härten mit wesentlich größerer Geschwindigkeit aus als Phenolharze, so daß die Bildung einer regulären makromolekularen Struktur ohne die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Elektroisolier-Schichtpreßstoffe fraglich ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Baumwollinterspapier mit einem Flächengewicht von 140 g/m^2 wird auf einer Lackiermaschine mit einer Mischung der folgenden Komponenten imprägniert:

- 800 kg Harzlösung, hergestellt aus 470 kg Phenol, 325 kg Formalin (37%), 5 kg Magnesiumoxid (Molverhältnis Formaldehyd zu Phenol 0,8). B-Zeit 11 min.
- 2200 kg Harzlösung, hergestellt aus 1080 kg Cresol (40% meta-Isomer), 200 kg Holzöl, 800 kg Formalin (30%), 20 kg Ammoniak (25%), 2 kg Magnesiumoxid.
Wasser durch Destillation im Vakuum entfernt. Harz gelöst in Methanol (Molverhältnis Formaldehyd zu Phenol 0,8). B-Zeit 14 min.
- 1750 kg Harzlösung, hergestellt aus 940 kg Phenol, 1000 kg Formalin (30%), 20 kg Ammoniak (25%). Wasser durch Destillation im Vakuum entfernt. Harz gelöst in Methanol (Molverhältnis Formaldehyd zu Phenol 1,0). B-Zeit 6 min.
- 1500 Trismethoxymethylmelamin-Lösung (60% in Methanol)
- 500 Diphenylcresylphosphat

B-Zeit der Imprägniermischung: 6 min

Das Prepregmaterial weist bei einem Harzauftrag von 160 g/m^2 4% flüchtige Anteile auf. Durch Verpressen von 7 Bögen mit einer klebstoffkaschierten Kupferfolie 30 min bei 150°C und 8 MPa wird ein Schichtpreßstoff mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Sauerstoffindex: 33%

Flammwidrigkeit: entspricht V0

korrosive Brandgase: keine

Kaltstanzbarkeit: 2 (Lochgruppe)

Wasseraufnahmen: 40 mg nach 1 d/ 23°C

Lötbadbeständigkeit: mindestens 60s

spezifischer Durchgangswiderstand: $5 \cdot 10^{11} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$

dielektrischer Verlustfaktor erreicht 0,05 bis 75°C (2000 Hz)

Beispiel 2

Ein Glasfaservlies mit einem Flächengewicht von 80 g/m^2 wird auf einer Lackiermaschine mit einer Lösung imprägniert, die durch Vermischen der folgenden Komponenten erhalten wurde:

- 800 kg Harzlösung, hergestellt aus 470 kg Phenol, 425 kg Formalin (30%), 3 kg Magnesiumoxid. Wasser durch Destillation im Vakuum entfernt, Harz gelöst in Toluol (Molverhältnis Formaldehyd zu Phenol 0,85). B-Zeit 9 min.
- 1600 kg Harzlösung, hergestellt aus 600 kg Phenol, 800 kg Formalin (30%), 20 kg Ammoniak (25%), 25 kg Triethylamin. Wasser durch Destillation im Vakuum entfernt, Harz gelöst in Methylglykol (Molverhältnis Formaldehyd zu Phenol 0,8).
- 400 Dimethoxymethyldimethylharnstoff-Lösung (60%, Methanol)
- 600 Tricresylphosphat

B-Zeit der Imprägnierlösung 4 min.

Das Prepregmaterial weist bei einem Harzauftrag von 80 g/m^2 2% flüchtige Anteile auf. Durch Verpressen von 10 Prepreglagen 20 min bei 160°C und 8 MPa wird ein Schichtpreßstoff mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Sauerstoffindex: 34%

Flammwidrigkeit: entspricht V0

korrosive Brandgase: keine

Wasseraufnahme: 20 mg nach 1 d/ 23°C

dielektrischer Verlustfaktor: erreicht 0,05 bei 80°C (2000 Hz)

Durchschlagsfestigkeit: 25 kV

Beispiel 3

Ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 60 g/m^2 wird auf einer Lackiermaschine mit einer Lösung imprägniert, die durch Vermischen der folgenden Komponenten erhalten wurde:

- 1400 kg Harzlösung, hergestellt aus 640 kg Phenol, 750 kg Formalin (30%), 3 kg Magnesiumoxid, nachkondensiert mit 300 kg Phenol. Wasser durch Destillation im Vakuum entfernt, Harz gelöst in Aceton (Molverhältnis Formaldehyd zu Phenol 0,75). B-Zeit 12 min.
- 500 Tri-butoxymethyl-dicyandiamid-Lösung (70%, Butanol)
- 250 Butadien-Acrylnitril-Copolymer-Lösung (50%, in Cyclohexanon)
- 300 Triphenylphosphat

B-Zeit der Imprägnierlösung: 8 min

Das Prepregmaterial weist bei einem Harzauftrag von 75 g/m^2 5% flüchtige Anteile auf. Durch Verpressen von 30 Bögen 30 min bei 150°C und 5 MPa wird ein Schichtpreßstoff mit den folgenden Eigenschaften erhalten:

Sauerstoffindex: 30%

Flammwidrigkeit: V1 entsprechend

korrosive Brandgase: keine

Wasseraufnahme: 0,7% nach 1 d/ 23°C

dielektrischer Verlustfaktor: erreicht 0,05 bei 80°C (2000 Hz)

Durchschlagfestigkeit: 50 kV