



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 529 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 01 B 3/54
B 32 B 29/00
C 08 G 8/28
C 08 J 5/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD H 01 B / 340 269 4 (22) 02.05.90 (44) 09.01.92

- (71) Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Erkner, Berliner Straße 3-8, O - 1250 Erkner, DE
(72) Döhring, Dieter, Dr. rer. nat.; Raese, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Adamski, Rudolf, Dipl.-Chem.; Quast, Otto; Schmock, Jürgen, Dr.-Ing., DE
(73) Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Erkner, O - 1250 Erkner; Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Organische Chemie, O - 1199 Berlin; Schichtpreßstoffwerk Bernau, O - 1280 Bernau, DE
(74) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Leiterplatten-Basismaterialien

(55) Verfahren; Einstufenimprägnierung; cellulosehaltiges Trägermaterial; homogene PF-Imprägniermischung; niedermolekulares PF-Resol; höhermolekulares, mit Tungöl modifiziertes Resol; selektive Penetration niedermolekularer Bestandteile; höhermolekularer Überzug; PF-Leiterplatten-Basismaterial; Kaltstanzbarkeit; Schwerbrennbarkeit; hohe Dimensionsstabilität

(57) Die Erfindung betrifft ein rationelles Verfahren zur Herstellung von hochwertigem PF-Hartpapier FR 2-VO für die Elektrotechnik/Elektronik über den Weg der Einstufenimprägnierung des Trägermaterials. Durch die Anwendung eines Einstufenimprägnierprozesses wird die Arbeitsproduktivität bei der Arbeitsstufe Imprägnieren verdoppelt, außerdem wird der Einsatz an Rohstoffen gesenkt und der Anfall an Abprodukten deutlich reduziert. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein niedermolekulares PF-Resol mit einem höhermolekularen, tungölmodifizierten, weitere Weichmacher und Flammenschutzmittel enthaltenden Resol zu einer homogenen, klaren Lösung abgemischt wird, der weitere Modifizierungskomponenten zugesetzt werden können. Die Wirkung der erfindungsgemäßen Imprägniermischung ist darauf zurückzuführen, daß die Mobilität der einkernigen Hydroxymethylphenole durch die Anwesenheit von Wasser in der Lösung erhöht wird, so daß ein selektives Durchtränken des Trägermaterials erfolgt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Leiterplatten-Basismaterialien mit mehrfach modifizierten PF-Harzen, anschließendem Verpressen der imprägnierten Materialien unter Druck und Hitze, **gekennzeichnet dadurch**, daß das cellulosehaltige Trägermaterial, vorzugsweise Baumwollinterspapier, mit einer Flächenmasse zwischen 75 bis 150 g/m² in einem Imprägnierschritt mit einer homogenen PF-Imprägniermischung, bestehend aus einem niedermolekularen PF-Resol mit einem Anteil von mindestens 60% Einkernverbindungen, einem höhermolekularen, mit trocknenden Ölen modifizierten, ggf. Weichmacher und/oder Flammenschutzmittel enthaltenden PF-Resol und Wasser, wobei das Masseverhältnis beider Harze 0,1:1 bis 1,5:1 und der Masseanteil an Wasser 4–12% und der Feststoffanteil der Mischung 50–70% beträgt, mit einer Imprägniergeschwindigkeit zwischen 5 bis 25 m/min getränkt und anschließend im Trockenkanal bei 423 bis 458 K getrocknet wird, wobei der Harzgehalt nach Trocknung 100 bis 135% Masseanteile, bezogen auf die Ausgangsmasse des Trägermaterials, betragen soll.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Imprägniermischung bis zu 15% Masseanteile Aminoharze, wie Melamin-, Dicyandiamid-, Harnstoff-Formaldehyd-Harze aber auch Cokondensate dieser Verbindungen mit Phenol und/oder anorganische Füllstoffe wie Sb₂O₃, TiO₂, Al(OH)₃ und/oder roter Phosphor, aber auch organische Flammenschutzmittel wie Tetrabromdian oder Tetrabromdian-EP-Harze zugesetzt werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein rationelles Verfahren zur Herstellung von hochwertigem PF-Hartpapier für die Elektrotechnik/Elektronik über den Weg der Einstufenimprägnierung des Trägermaterials. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes PF-Leiterplatten-Basismaterial zeichnet sich neben guter Stanzbarkeit und Schwerbrennbarkeit vor allem durch eine hohe Dimensionsstabilität aus, so daß eine Bestückung daraus gefertigter Leiterplatten mit der hocheffektiven SMD-Technologie möglich ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Elektroisolier-Schichtpreßstoffe auf der Grundlage von PF-Hartpapier werden durch Imprägnieren von saugfähigen Spezialpapieren, wie Natron-Kraft-Papier oder Baumwollinterspapier mit PF-Harz-Imprägnierlösungen, anschließendes Trocknen, Stapeln mehrerer imprägnierter Bahnen (Prepregs) und anschließendes Verpressen bei erhöhter Temperatur hergestellt. Je nach Einsatzzweck in der Elektrotechnik unterscheidet man eine breite Palette an PF-Hartpapieren mit jeweils genormtem Eigenschaftsniveau und entsprechendem Preis. Von ganz entscheidender Bedeutung für die Qualität des PF-Hartpapiers ist das verwendete Trägermaterial, die chemische Zusammensetzung der PF-Imprägnierharze, der Vorgang des Imprägnierens (Prepregbildungsprozeß) und die Preßbedingungen zur Herstellung des Laminates. Für qualitativ hochwertiges PF-Hartpapier benötigt man saugfähige Papiere mit geringem Elektrolytgehalt, ein in seiner chemischen Zusammensetzung optimiertes PF-Imprägnierharzsystem mit zahlreichen Modifizierungskomponenten sowie optimierte Imprägnier- und Preßbedingungen.

Besonderer Erfahrung bedarf es, PF-Hartpapier FR 2-VO, das gleichzeitig bei Raumtemperatur gut stanzbar ist und eine hohe Dimensionsstabilität aufweist, herzustellen, wobei gleichzeitig auch zunehmend Fragen des Umweltschutzes beachtet werden müssen. Diese hohe Basismaterialqualität kann nur durch Einsatz mehrerer, sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und damit in ihrer Funktion deutlich unterscheidender Harze erhalten werden, die beim Imprägniervorgang zum Aufbau einer geordneten Prepregstruktur als Voraussetzung für einen homogenen Verbund Papier/Harzmatrix führen.

Es entspricht dem Stand der Technik, diese gezielte Prepregstruktur durch einen Zweistufen-Imprägnierprozeß zu erreichen, während minderwertigere PF-Hartpapiere in einem Einstufen-Imprägnierprozeß hergestellt werden. In einer ersten Imprägnierstufe, der Vorimprägnierung, wird das Papier mit einem niedermolekularen, vorwiegend einkernige Hydroxymethylphenole enthaltenden, wasserlöslichen PF-Resol, das mit Aminoharzen abgemischt sein kann, behandelt. Die einkernigen Hydroxymethylphenole diffundieren in das Papierinnere und wechselwirken dort mit Cellulose-Hydroxylgruppen (Plaste und Kautschuk 36 [1989] 1, S. 24–26). In einer zweiten Imprägnierstufe, der Hauptimprägnierung oder Decklackierung, wird die vorimprägnierte Papierbahn durch ein höhermolekulares, stark modifiziertes, mit organischen Lösungsmitteln verdünntes PF-Harz geführt, das einen Überzug und nach dem Verpressen die eigentliche Harzmatrix bildet. Wird dieser Aufbau gestört, so kommt es zu einem deutlichen Abfall verschiedener Laminatkennwerte (Acta Polymerica 39 [1988] 8, S. 464/68). Die beschriebene Verfahrensweise führt beispielsweise im DD-WP 273 603 zu kaltstanzbarem, schwerbrennbarem, dimensionsstabilem Basismaterial FR 2-VO. Dieser Zweistufen-Imprägnierprozeß ist technisch jedoch aufwendig und hat gegenüber einem Einstufen-Imprägnierprozeß wesentliche Nachteile, wie

- geringere Arbeitsproduktivität (50%),
- Mehrbelastung der Imprägniermaschinen (Verringerung des Produktionsvolumens),
- höherer Einsatz an Rohstoffen,
- deutlich höherer Anfall an Abprodukten.

Aus diesem Grunde gibt es immer wieder Bemühungen, auch FR 2-VO-Basismaterial durch einstufige Imprägnierung herzustellen. Der Versuch, nur das Deckharz zur Imprägnierung einzusetzen, ist von vornherein zum Scheitern verurteilt. Derartig modifizierte, höhermolekulare Harze enthalten zwar auch noch niedermolekulare Bestandteile, diese sind aber auf Grund zwischenmolekularer Wechselwirkungen, insbesondere von Wasserstoffbrückenbindungen über die phenolischen Hydroxylgruppen durch Assoziatbildung in ihrer Mobilität stark eingeschränkt. Die Folge ist, daß diese niedermolekularen Bestandteile nicht in das Papierinnere diffundieren. Die Eigenschaften auf diese Weise hergestellter Schichtpreßstoffe liegen weit außerhalb der in Standards festgelegten Normbereiche.

Wiederholt gab es Versuche, niedermolekulare PF-Harze mit höhermolekularen Deckharzen zu vermischen und mit dieser Mischung eine Einstufenimprägnierung durchzuführen. So werden in den DD-WP 226420, DD-WP 227823 oder DD-WP 225669 niedermolekulare, wasserverdünnbare Resole mit höhermolekularen, holzölmodifizierten Resolen vermischt und diese Mischungen werden zur Einstufenimprägnierung eingesetzt. Auf diese Weise hergestellte PF-Hartpapiere weisen zwar ein recht gutes Kennwertbild auf, aber ein erheblicher Nachteil besteht darin, daß die verwendeten Imprägniermischungen nicht stabil sind. In sehr kurzer Zeit kommt es in der Imprägnierwanne zur vollständigen Entmischung unter Ausbildung mehrerer Phasen. Derartige Mischungen werden vom Schichtpreßstoffhersteller als technisch nicht beherrschbar abgelehnt. Versuche, diese Mischungen beispielsweise durch Tensidzusatz zu stabilisieren, führten bislang nicht zum gewünschten Erfolg.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein kostengünstiges, in den vorhandenen Anlagen der Schichtpreßstoffhersteller realisierbares Verfahren zur Herstellung von hochwertigem PF-Leiterplatten-Basismaterial zu entwickeln, das wesentliche Nachteile der bekannten technischen Lösungen beseitigt. Durch die Anwendung eines Einstufen-Imprägnierprozesses soll die Arbeitsproduktivität bei der Arbeitsstufe Imprägnieren verdoppelt werden, außerdem soll der Einsatz an Rohstoffen gesenkt und der Anfall an Abprodukten deutlich reduziert werden. Das nach dem neuen Verfahren hergestellte Basismaterial FR 2-VO, das die in Normblättern festgelegten Kennwerte erfüllt, soll zudem gut bei Raumtemperatur stanzbar sein, eine hohe Dimensionsstabilität besitzen und für die SMD-Technologie geeignet sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von hochwertigen Leiterplatten-Basismaterialien durch Einsatz von homogenen PF-Imprägniermischungen, bestehend aus niedermolekularen PF-Harzbestandteilen, insbesondere im Einkernbereich und höhermolekularen, mit ungesättigten Ölen modifizierten PF-Harzbestandteilen, wobei durch Wassereinfluß ein Eintragen der mobilen Einkernverbindungen in das Papierinnere zu erreichen ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß cellulosehaltiges Trägermaterial, vorzugsweise Baumwollinterspapier, mit einer Flächenmasse zwischen 75 bis 150 g/m², in einem Imprägnierschritt mit einer homogenen PF-Imprägniermischung getränkt wird, wobei durch die Beschaffenheit der PF-Imprägniermischung ein selektives Eindringen niedermolekularer Bestandteile in das Papierinnere bei Imprägniergeschwindigkeiten zwischen 5–25 m/min garantiert wird. Während des gesamten Imprägnierprozesses kommt es zu keiner Harzentmischung, die chemische Zusammensetzung der PF-Imprägniermischung bleibt im wesentlichen unverändert. Das getränkte Papier wird im Trockenkanal bei Temperaturen zwischen 423 bis 459 K getrocknet, wobei der Harzgehalt nach Trocknung 100 bis 135% Masseanteil, bezogen auf die Ausgangsmasse des Trägermaterials, betragen soll. Das Prepregmaterial wird auf Format geschnitten, gestapelt und zusammen mit klebstoffbeschichteter Kupferfolie in bekannter Weise bei 423 bis 458 K und 6 bis 10 MPa zu Basismaterial verpreßt. Das Prepregmaterial kann so kombiniert werden, daß sich Außenlagen und Kernlagen in der Zusammensetzung ihrer Ausgangsharze unterscheiden, z. B. um halogenfreie oder härtere Decklagen zu erreichen. Die einzusetzenden PF-Imprägniermischungen sind wie folgt zusammengesetzt: Ein niedermolekulares, mit Wasser im Verhältnis 1:2 bis 1:unendlich mischbares PF-Resol wird mit einem höhermolekularen, tungölmodifizierten, weitere Weichmacher und Flammenschutzmittel enthaltenden Resol in einem Verhältnis von 0,1:1 bis 1,5:1 zu einer homogenen, klaren Lösung abgemischt, der weitere Modifizierungskomponente wie Aminoharze und/oder anorganische Füllstoffe wie z. B. Sb₂O₃, TiO₂, Al(OH)₃ und/oder roter Phosphor zugesetzt werden können.

Das niedermolekulare Resol ist ein Harz auf der Basis von Phenol und/oder seinen Homologen und Formaldehyd mit einem Molverhältnis von 1:0,7 bis 1:3,8 unter Verwendung eines in ortho-Position dirigierenden Katalysators wie MgO, ZnO, CaO oder Triethylamin. Das Harz weist einen Feststoffgehalt von 40–60% und einen Wasseranteil von 5–60% Masseanteile auf. Das eingesetzte Phenol liegt im Resol noch mindestens zu 60% im Einkernbereich vor. Das höhermolekulare Resol ist ein tungölmodifiziertes und/oder ein mit partiell bromiertem Tungöl modifiziertes Harz mit erhöhter Hydrophilie, die dadurch erreicht wird, daß die Eläustearinsäurekomponente des Tungöls vollständig umgesetzt ist, wobei pro Eläustearinsäurekette mindestens eine Doppelbindung, besser jedoch zwei Doppelbindungen in Reaktion getreten sind. Die einzusetzende Imprägniermischung weist einen Feststoffgehalt von 50 bis 70% und eine B-Zeit bei 423 K von 8 bis 15 min auf. Der Wassergehalt beträgt 4–12% Masseanteile. Es wurde gefunden, daß beim Imprägnierprozeß bei Verwendung der beschriebenen PF-Imprägniermischungen eine selektive Imprägnierung des cellulosehaltigen Trägermaterials erfolgt, wobei die einkernigen Harzbestandteile, die eine hohe Mobilität aufweisen, in das Papierinnere eindringen und dort mit den Cellulose-Hydroxylgruppen wechselwirken. Die höhermolekularen, Modifizierungskomponenten enthaltenden PF-Harzbestandteile bilden dagegen einen geschlossenen Überzug, der nach dem Härten die Polymermatrix bildet. Überraschend ist die hohe Mobilität der einkernigen PF-Harzbestandteile in den erfindungsgemäßen PF-Imprägniermischungen, die ein schnelles und ausreichendes Eindringen in die Poren des Papiers gestattet. Derartige Mischungen, die eine klare Flüssigkeit darstellen, sind keine organischen Lösungen im thermodynamischen Sinne, d. h. sie sind mit den verwendeten „Lösungsmitteln“ wie Alkohole, Toluol und Wasser nicht beliebig mischbar. Nach Überschreiten bestimmter Verdünnungsmittelmengen treten erhebliche irreversible Ausfällerscheinungen auf. Ursache hierfür ist das Zerstören der Assoziate durch das Verdünnungsmittel; ein erheblicher Teil an PF-Harzbestandteilen fällt danach aus, weil er in den genannten Verdünnungsmitteln nicht wirklich löslich ist.

Molekül-assoziate sind jedoch voluminöse Gebilde, die gerade ein Eindringen in die Faserhohlräume des Papiers behindern. Daß dennoch eine ausreichende Penetration erfolgt, ist nur so zu erklären, daß sich die tatsächlich in den verwendeten Verdünnungsmitteln (einschließlich Wasser) löslichen einkernigen Verbindungen in den beschriebenen PF-Imprägniermischungen nicht an der Assoziatbildung beteiligen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung der Imprägnierlösung für Kernlagen:

26,5 kg Deckharzlösung, hergestellt aus 162 kg m/p-Cresol, 52 kg Bromholzlöl, 0,7 kg p-Toluensulfonsäure (Adduktbildung 40 min bei 353 K), 10 kg Ammoniak (25%ig), 125 kg Formalin (37%ig) (Harzkondensation 50 min unter Rückfluß), 70 kg Tricresylphosphat und 88,5 kg Methanol (B-Zeit bei 423 K 11,5 min, Festkörpergehalt 63%, Viskosität bei 493 K 255 mPa · s) und 14,5 kg Vorimprägnierharz, hergestellt aus 188 kg Phenol, 178 kg Formalin (37%ig) und 0,6 kg Magnesiumoxid, wobei nach der Kondensation (60 min bei 353 K) 70 kg des in der Harzlösung befindlichen Wassers durch Vakuumdestillation abgezogen und durch 73 kg Methanol ergänzt wurden. (B-Zeit bei 423 K 5,2 min, Festkörpergehalt 45%, Viskosität bei 493 K 17 mPa · s, Wasserverdünnbarkeit unendlich), werden zu einer homogenen Mischung verrührt (Kennwerte siehe Tabelle 1).

Herstellung der Imprägnierlösung für Außenlagen:

Erfolgt analog zur Kernlagenimprägnierlösung, es wird jedoch ein halogenfreies Deckharz verwendet.

Einstufige Imprägnierung:

Baumwollinterspapier (145 g/m²) wird an einer Lackiermaschine mit den Harzmischungen getränkt (Harzauftrag 120%) und bei 433 bis 443 K bis zu einer Auspressung von 2,5% getrocknet.

Schichtpreßstoffherstellung:

4 Kernlagenprepregs werden mit 2 Außenlagenprepregs sowie klebstoffbeschichteter Kupferfolie 25 min bei 8 MPa und 423 K zu Laminaten verpreßt.

Tabelle 1 enthält Kennwerte der eingesetzten Imprägnierlösung vor Beginn und am Ende der Imprägnierung von drei Parallelversuchen.

Tabelle 1

Untersuchungsmethode	Anfang (A) Ende (E)	Versuch		
		1	2	3
Festkörpergehalt (%)	A	61	63	62
	E	62	66	64
Viskosität (bei 293 K) (mPa · s)	A	84	66	63
	E	95	92	87
B-Zeit (min:s)	A	7:33	6:30	6:20
	E	7:55	6:29	6:00
Elementarzusammensetzung (%)				
Br	A	2,7	2,9	2,8
	E	2,6	2,9	2,7
P	A	1,4	1,4	1,4
	E	1,3	1,4	1,3
Tungölanteil (%)	A	26,2	25,7	24,2
	E	25,4	25,2	25,6
Wasseranteil (%)	A	6,2	6,8	6,7
	E	5,6	6,5	6,6

Tabelle 2 enthält Lamineigenschaften von Verbunden, die jeweils aus Anfangsprepreg, aus Prepreg in der Mitte der Papierbahn und am Ende des Imprägnierversuche: entnommen wurde, um zum einen die Zeitunabhängigkeit des Imprägniervorganges und die Reproduzierbarkeit zu demonstrieren.

Tabelle 2

Untersuchungsmethode	Sollwert	Anfang (A) Mitte (M) Ende (E)	Versuch		
			1	2	3
UL 94-Test (Nachbrenndauer, s/Stufe)	$\leq 50/\text{VO}$	A	17/VO	21/VO	18/VO
		M	22/VO	35/VO	23/VO
		E	28/VO	23/VO	20/VO
Sauerstoffindex (%)	–	A	31	31	31
		M	31	30	30
		E	31	30	31
Elementarzusammensetzung (%) Br/P		A	1,4/1,2	1,3/1,1	1,5/1,1
		M	1,4/1,2	1,2/1,1	1,4/1,2
		E	1,4/1,1	1,2/1,2	1,4/1,1
Wölbung (60 min bei 398 K) (mm)	≤ 1	A	0,4	0,7	0,5
		M	0,6	0,7	0,6
		E	0,4	0,6	0,6
Schrumpfung (60 min bei 398 K) (%) längs/quer ($\times 10^{-2}$)	$5 \pm 3/9 \pm 4$	A	5/10	5/9	6/9
		M	5/11	7/10	6/8
		E	5/8	7/10	6/10
Stanzverhalten (DIN 40802)	$\leq 2,0$	A	1,8	2,0	1,5
		M	1,6	1,8	1,6
		E	1,5	2,0	1,4
Scherfestigkeit (MPa)	≤ 80	A	70	70	75
		M	75	65	70
		E	75	70	70
Wasseraufnahme (1 d/296 K) (mg)	≤ 40	A	30	34	34
		M	27	32	37
		E	28	31	32
Oberflächenwiderstand (C 96/40/93) (Ohm) ($\times 10^{10}$)	≥ 5	A	7	8	7
		M	9	5	6
		E	5	8	6
Dielektrischer Verlustfaktor (C 96/40/93)	$\leq 0,05$	A	0,036	0,046	0,040
		M	0,031	0,043	0,043
		E	0,042	0,045	0,045

Beispiel 2

Herstellung der Imprägnierlösung für Deck- und Kernlegen:

26,5 kg Deckharzlösung (aus Beispiel 1 – halogenfrei)
 10,0 kg Vorimprägnierharz (aus Beispiel 1)
 2,2 kg Melaminharz
 2,1 kg Tetrabromdian
 1,3 kg Antimontrioxid

werden so verrührt, daß die Harzlösung homogen und das Antimontrioxid darin fein verteilt vorliegt. Anschließend wird Baumwollinterspapier wie in Beispiel 1 imprägniert, dann werden 6 Prepregs gestapelt und mit klebstoffbeschichteter Kupferfolie 25 min bei 8 MPa und 423 K zu Laminaten verpreßt. Auf diese Weise hergestellte Lamine erfüllen die in Normblättern festgelegten Kennwerte.