



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08J 5/24, C08G 59/18, 59/68	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17532 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00574 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1992 (17.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 10 219.3 28. März 1991 (28.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 11 65, D-5210 Troisdorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : VOSS, Burkhard [DE/DE]; Bussardweg 6, D-5024 Pulheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT; Patentabteilung, Postfach 11 65, D-5210 Troisdorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING PREPREGS CONTAINING SOLVENT-FREE EPOXY RESIN (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PREPREGS MIT LÖSUNGSMITTELFREIEM EPOXID-HARZ (57) Abstract Described is a process for the manufacture of resin-impregnated carrier sheets for laminates intended for electrical applications, in particular a process for the manufacture of prepregs. The epoxy-based thermosetting resin system is free of solvent. The accelerator and the catalyst are completely soluble in the epoxy resin. Proposed for use as the catalyst is a thermolatent catalyst with a starting temperature T ₅ preferably lying above 115 °C. Proposed as accelerators are phenol novolaks. The resin system is particularly suitable for application using hot-melt techniques. (57) Zusammenfassung Es wird ein Verfahren zur Herstellung kunstharzgetränkter Trägerbahnen für Elektro-Laminate, insbesondere zur Herstellung von Prepregs, beschrieben. Das wärmehärtbare Harz-System auf Epoxidharzbasis ist lösungsmittelfrei. Der Härter und der Katalysator sind in dem Epoxidharz vollständig löslich. Als Katalysator wird ein thermolatenter Katalysator vorgeschlagen, dessen Starttemperatur T ₅ bevorzugt über 115 °C liegt. Als Härter werden Phenol-Novolake vorgeschlagen. Das Harz-System eignet sich insbesondere zum Aufbringen im Hot-Melt-Verfahren.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zur Herstellung von Prepregs mit lösungsmittelfreiem Epoxidharz

Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kunstharzgetränkter Trägerbahnen für Elektro-Lamine, insbesondere zur Herstellung von Prepregs, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.
- 10 Prepregs sind mit Harz imprägnierte Substrate, im allgemeinen Glasfasergewebestücken, wobei sich das Harz im noch nicht vollständig ausgehärteten (B-) Zustand befindet.

Prepregs werden in großem Umfang zu sog. Basismaterialtafeln
15 (Circuit Boards) weiterverarbeitet. Basismaterialtafeln sind ein- oder beidseitig kupferkaschierte Lamine aus im allgemeinen faserverstärkten, duroplastischen Harzen, wobei sich das Harz im C-Zustand befindet. Sie dienen zur Herstellung von Leiterplatten für die Elektronik-Industrie sowie ggf. zur Weiter-
20 verarbeitung zu Multilayern.

Ein übliches Verfahren zur Herstellung von kupferkaschierten Basismaterialtafeln ist das Verpressen von mehreren Lagen von Prepreg-Zuschnitten mit Decklagen aus Kupferfolie unter Anwen-
25 dung von Druck und Wärme, wobei das Harz der Prepregs in den C-Zustand ausgehärtet wird. Von großer Bedeutung ist dabei die Einhaltung enger Viskositätsgrenzen des eingesetzten Harzes unter den Preßbedingungen, um einerseits einen zu starken Austritt des Harzes beim Verpressen an den Rändern zu verhindern
30 und andererseits eine ausreichende Lagenbindung zu erreichen.

Zur Herstellung von Prepregs mit Epoxidharzen auf Bisphenol-A-Basis werden z. Z. nahezu ausschließlich lösungsmittelhaltige Ansätze mit Dicyandiamid (Dicy) als Härter eingesetzt. Die
35 Harzansätze enthalten meist einen hohen Anteil an Tetrabrombisphenol-A (TBBA) zur Erreichung einer ausreichenden Flammhemmung. Diese Bromverbindungen führen zu niedrigen Schmelzpunkten der Harzansätze bzw. höheren Viskositäten bei erhöhten Tempera-

turen. Als Substrate dienen fast ausschließlich Glasgewebekonstruktionen.

Als Härtingsbeschleuniger (Katalysator) werden üblicherweise tertiäre Amine wie z. B. Benzyldimethylamin oder Imidazole verwendet.

Bei diesen Ansätzen sind Lösungsmittelgehalte von 35-50 Gew.-% notwendig, um eine ausreichende Penetration und Benetzung der Glasgewebekonstruktionen sowie eine vollständige Löslichkeit des Härters (Dicy) zu erreichen.

Stand der Technik

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen werden schon seit langem große Anstrengungen unternommen, um lösungsmittelarme oder -freie Harzansätze zu verwenden.

Aus der DE-A1 25 58 200 ist ein gattungsgemäßes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Prepregs auf Basis von lösungsmittelfreien, vorzugsweise duroplastischen Kunstharzen bekannt, bei dem das Harz in fester, feinverteilter Form auf eine Textil-Trägerstoffbahn aufgestreut und über den Schmelzpunkt des Harzes erwärmt wird. Das aufgeschmolzene Harz penetriert anschließend in die Trägerbahn, wonach das Harz sofort abgekühlt wird. Das in dieser Schrift angegebene Epoxidharz enthält jedoch weder einen Härter noch einen Katalysator, so daß es in dieser Form nicht für Prepregs für Elektro-Lamine eingesetzt werden kann. Übliche Epoxidharzansätze für Elektro-Lamine mit Dicyandiamid als Härter können für dieses Verfahren nicht eingesetzt werden, da der Härter wegen seiner mangelnden Löslichkeit nicht gleichmäßig durch das Gewebesubstrat penetriert. Aus diesem Grund ist das Verfahren gemäß der DE-A1 25 58 200 bislang in die industrielle Praxis nicht umgesetzt worden.

35

Aus den Firmendruckschriften "A new, improved performance, one component FR-4 epoxy resin, laminating system, Printed Circuit World Convention IV, Tokyo 1987", "Research Product Technical Bulletin Shell Chemical Company, RSM-1212-BH-60, January 1987"

sowie der EP-A2 0 211 382 sind sogenannte Einkomponenten-Epo-
xidharzsysteme bekannt, die einen dicyandiamidfreien Härter
enthalten. Die hierbei verwendeten Härter sind zwar vollständig
in dem Harz löslich, dennoch benötigen diese Einkomponenten-
5 Harze einen Lösungsmittelanteil von ca. 25 Gew.-%, um eine
Lösung des Katalysators und eine ausreichende Benetzung und
Penetration des Gewebesubstrats bei der Prepreg-Herstellung zu
gewährleisten. Als Härtingsbeschleuniger (Katalysator) wird bei
diesen Einkomponenten-Systemen Methylimidazol (MI) empfohlen.

10

Aus der DE-A1 39 15 823 ist ein Harz/Härter-System zur Herstel-
lung von Verbundwerkstoffen in Doppelbandpressen bekannt, das
durch Zugabe hoher Mengen von Imidazolen extrem schnell aushär-
tet. Durch die Unlöslichkeit des verwendeten Imidazol-Katalysa-
15 tors ergeben sich jedoch nur bei höheren Lösungsmittelgehalten
befriedigende Ergebnisse.

Aus der EP-A2 0 406 166 ist ein Harz-Härter-System auf Basis
von bei Raumtemperatur flüssigem Epoxidharz und einem ebenfalls
20 flüssigen Härter bekannt. Als Einsatzzwecke werden insbesondere
harzgetränkte Gewebe und Prepregs genannt. Dieses System darf
keine Bromverbindungen enthalten, um bei Raumtemperatur eine
Penetration des Gewebes zu ermöglichen. Eine Verwendung bei
erhöhter Temperatur ist nicht möglich, da die Härtingsreaktion
25 oberhalb der Raumtemperatur zu schnell abläuft. Aus diesen
Gründen ist ein derartiges System für Elektro-Lamine mit
ausreichender Lagerstabilität nicht verwendbar.

Aufgabe

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur
Herstellung kunstharzgetränkter Trägerbahnen für Elektro-Lami-
nate mit lösungsmittelarmen (< 5 Gew.-%) bzw. lösungsmittel-
freien (< 0,5 Gew.-%) Epoxidharzansätzen zur Verfügung zu stel-
len, das die Herstellung von Prepregs mit definierten Viskosi-
35 täten unter Preßbedingungen, die denen üblicher Prepregs ent-
sprechen, ermöglicht.

Ein weiteres Anliegen der Erfindung ist die Herstellung von Prepregs auf Epoxidharzbasis mit anderen Trägermaterialien als Glasgeweben, insbesondere mit Papier als Trägermaterial.

- 5 Schließlich ist es ein weiteres Anliegen der Erfindung, ein Harz-Härter-System zur Verfügung zu stellen, das durch Zusatz von Bromverbindungen eine für Elektro-Lamine ausreichende Flammfestigkeit aufweist und dennoch ohne Lösungsmittelzusatz für die Herstellung von Prepregs verwendbar ist.

10

Darstellung der Erfindung

- Die Erfindung löst diese Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem ein wärmehärtbares Harzsystem auf Epoxidharzbasis mit einem Lösungsmittelgehalt unter 5 Gew.-% in fester oder flüssiger
15 Form mit der Trägerbahn in Berührung gebracht wird und bei dem das Harz bei erhöhter Temperatur in die Trägerbahn penetriert, wobei das Harzsystem ein Epoxidharz, einen Härter und einen thermolatenten Katalysator enthält und wobei der Härter und der Katalysator bei einer Temperatur unterhalb der Starttemperatur
20 T_g des Katalysators vollständig in dem Epoxidharz löslich sind. Die Herstellung eines lösungsmittelarmen oder bevorzugt lösungsmittelfreien Harzes mit darin gelöstem Härter und Katalysator erfolgt durch Mischen der Komponenten unterhalb - bevorzugt 15 - 40 °C unterhalb - der Starttemperatur T_g des
25 verwendeten thermolatenten Katalysators. Thermolatente Katalysatoren sind beispielsweise aus der DE-A1 34 47 241 (entspricht EP-B1 0 191 926) bekannt, wo thermolatente Katalysatoren in einem sehr dünnflüssigen Epoxidharzansatz mit Säureanhydridhärter eingesetzt werden. Bezüglich der Eigenschaften und Herstel-
30 lung der thermolatenten Katalysatoren wird auf diese Schriften Bezug genommen.

- Die Starttemperatur T_g eines thermolatenten Katalysators ist diejenige Temperatur, bei der die Härtingsreaktion des Harzes
35 erstmals "merklich" beginnt. Für die vorliegende Erfindung wird die Starttemperatur T_g durch eine Differential-Thermo-Analyse (Differential Scanning Calorimetry, DSC-Analyse) wie folgt bestimmt:

Eine Probe (ca. 15 mg) des erfindungsgemäß eingesetzten Harz/Härter/Katalysator-Gemisches sowie parallel dazu eine Vergleichsprobe (ohne Katalysator) werden in einer üblichen automatischen DSC-Apparatur (Mettler DSC TA 3000, DSC 20) mit einer
5 Aufheizrate von 5 °C/min erwärmt. Gemessen wird die Differenz der zur Aufheizung benötigten Leistungen der Probe und der Vergleichsprobe. Anhand dieser Meßwerte kann die Exothermie der Reaktion bestimmt werden: Trägt man graphisch die Heizleistungsdifferenz über der Zeit/Temperatur auf, so entspricht die
10 Fläche zwischen der Basislinie und der Kurve der bei der Härtingsreaktion freigesetzten Enthalpie. Die Basislinie gleicht dabei Meßfehler aus, die z. B. durch unterschiedliche Wärmekapazitäten vor und nach der Aufheizung entstehen. Als Starttemperatur T_S wird diejenige Temperatur definiert, bei der die
15 exotherme Härtingsreaktion der Probe zu 2 % abgelaufen ist.

Als Harz/Härter-Kombination kann ein sog. Einkomponenten-System eingesetzt werden, wie es aus der Firmendruckschrift "Specifications Quatrex 5010, Fa. Dow Chemical Company", der
20 EP-A2 0 211 382 oder der Firmendruckschrift "Research Product Technical Bulletin Shell Chemical Company, RSM-1212-BH-60, January 1987" bekannt ist. Diese Einkomponenten-Systeme enthalten teilweise Phenol-Novolake als Härter und enthalten kein Dicyandiamid sowie keinen Säurehydridhärter. Bevorzugt wird
25 eine Harz/Härter-Kombination entsprechend der DE-A1 39 15 823 eingesetzt.

Als thermolatenter Katalysator wird nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung 2-Methylimidazol-Dibutylphosphat (2-MI·DBP) eingesetzt. Dieses Salz zersetzt sich bei einer Temperatur von ca. 125 °C in 2-Methylimidazol, das dann als Katalysator wirkt, und Dibutylphosphorsäure, die in das Epoxidharzsystem eingebunden wird. Unterhalb der Zersetzungstemperatur hat 2-MI·DBP praktisch keine katalytische Wirkung. Dieser
35 bevorzugt eingesetzte latente Katalysator hat eine Starttemperatur, gemessen nach der DSC-Analyse, von 129 °C. Das Lösen des thermolatenten Katalysators in dem Harz/Härter-System erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt bei 80 - 100 °C, d.h. 25 - 45 °C unterhalb der Starttemperatur des thermolatenten Katalysators.

Die Starttemperatur T_S des thermolatenten Katalysators ist bevorzugt $> 115\text{ }^{\circ}\text{C}$, insbesondere $> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, und die Temperatur, bei der der thermolatente Katalysator in dem Harz/Härter-System gelöst wird, liegt bevorzugt wenigstens $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ niedriger.

5

Um eine gute Penetration der Trägerbahn, bevorzugt einer Glasgewebbahn, zu gewährleisten, erfolgt die Durchtränkung der Trägerbahn bevorzugt bei einer Temperatur oberhalb der Starttemperatur T_S , insbesondere bei ca. $130 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 0,5 - 2 min, insbesondere innerhalb von 40 - 60 s. Anschließend wird die Bahn, die bevorzugt einen Harzgehalt von 40 - 45 Gew.-% aufweist, soweit abgekühlt, daß eine weitere Reaktion des Harzes gestoppt wird. In dieser Phase weist das angehärtete Harz (B-Zustand) eine Gelierzeit von ca. 100 - 130 s bei $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15 auf; das entspricht den für Etagenpressen üblichen Werten.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren ist es, daß das Mischen der Komponenten, insbesondere das Einmischen des Katalysators in das Harz/Härter-System, bei relativ 20 hoher Temperatur, d. h. 40 bis $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ oberhalb der Schmelztemperatur des Harzes, jedoch unterhalb der Starttemperatur T_S des Katalysators, bevorzugt 10 bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb von T_S , erfolgt, ohne daß die Reaktion merklich gestartet wird. Auch das für das Imprägnieren notwendige Dosieren des Harzansatzes erfolgt 25 bevorzugt bei Temperaturen unterhalb der Starttemperatur T_S des latenten Katalysators. Zum Penetrieren der Trägerbahn werden bevorzugt höhere Temperaturen gewählt, insbesondere eine Temperatur von 5 bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ oberhalb der Starttemperatur T_S des thermolatenten Katalysators. Die Reaktion wird bei dieser Tem- 30 peratur gestartet, so daß das Harz teilweise aushärtet. Durch rasches Abkühlen der imprägnierten Bahn kann die Reaktion im B-Zustand gestoppt werden, so daß ein Prepreg mit einstellbarer Viskosität bzw. Glasktemperatur T_G des Harzes erhalten wird. Dieses Prepreg verhält sich unter den Preßbedingungen bei der 35 Herstellung der Lamine, bevorzugt in Mehretagenpressen, genau wie ein mit herkömmlichem Katalysator beschleunigtes Harz, so daß die Preßbedingungen gegenüber den bekannten Prepregs nicht verändert werden müssen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch bromhaltige Epoxidharze eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur in fester Form vorliegen.

5 Kurze Beschreibung der Zeichnung

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels sowie der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen dabei

- Fig. 1 schematisch eine Hot-Melt-Anlage zum Tränken der Glasgewebe-Trägerbahn
- 10 Fig. 2 eine DSC-Analyse mit Umsatzauswertung zur Bestimmung der T_g von 2-MI (Vergleich)
- Fig. 3 eine DSC-Analyse mit Umsatzauswertung zur Bestimmung der T_g von 2-MI·DBP
- Fig. 4 den Temperaturverlauf des Harzes bei der Prepreg-Herstellung (schematisch)
- 15

Beispiel

Ein Glasgewebe 1 (US-Style 7628) mit 200 g/m^2 Flächengewicht wird mit einer handelsüblichen Hot-Melt-Anlage gemäß Fig. 1 wie

20 folgt beschichtet: Als Harz wird ein lösungsmittelfreies Epoxidharz mit einem Novolak auf Basis eines Bisphenols (Type VE 4107 oder VE 3916 "lösungsmittelfrei", Fa. Bakelite), in das bei 90°C 0,5 Gew.-% 2-Methylimidazol-Dibutylphosphat (2-MI·DBP) aufgelöst wurden, eingesetzt. Das Harz 4 wird auf eine

25 Temperatur auf 65°C temperiert und in den Spalt zwischen dem Rakel 5 und der Walze 6 gepumpt. Hierdurch läßt sich ein gleichmäßiger flüssiger Harzfilm 7 auf dem Trennpapier 3 erreichen. Der flüssige Harzfilm 7 wird im Bereich 2 mit dem Trägergewebe 1 in Kontakt gebracht und gleichmäßig durch die Heizvorrichtung 8 erwärmt. Die Heizleistung wird dabei so geregelt,

30 daß das Harz eine max. Temperatur von ca. 140°C erreicht. Bei dieser Temperatur wird einerseits durch die anfänglich sehr niedrige Viskosität des Harzes eine hervorragende Benetzung des Gewebes erreicht, andererseits wird die Härtingsreaktion durch

35 den Zerfall des latenten Katalysators sehr schnell gestartet, so daß nach kurzer Zeit der gewünschte B-Zustand des Harzes 4 erreicht wird. Durch geeignete Wahl der Länge der Heizeinrichtung 8 bzw. der Durchlaufgeschwindigkeit der Bahn 9 wird eine Verweilzeit der Bahn im Temperaturbereich zwischen 130 und

140 °C von ca. 60 s eingestellt. Im Anschluß an die Heizeinrichtung 8 wird die Bahn z. B. mit Kühlluft abgekühlt und damit die weitere Reaktion des Harzes gestoppt.

- 5 In Fig. 3 ist die Ermittlung der Starttemperatur T_S des eingesetzten thermolatenten Katalysators 2-MI·DBP dargestellt:

Je 15 mg des lösungsmittelfreien Harzes VE 4107 wurden in einem DSC-Gerät Typ "Mettler TA 3000" analysiert. In einer Probe
10 waren 0,5 Gew.-% 2-MI·DBP gelöst, die andere Probe enthielt keinen Katalysator. Die beiden Proben wurden gleichzeitig mit einer Aufheizrate von 5 °C/min erwärmt, wobei die Differenz der dafür benötigten Heizleistungen ΔP als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur T ermittelt wurden. In der linken Darstellung
15 von Fig. 3 ist diese Heizleistungsdifferenz ΔP als Funktion der Temperatur T dargestellt (Kurve 10). Durch die Basislinie (Kurve 12), die von dem System automatisch (Einstellung bei Mettler: Basislinie Typ 8) berechnet wird, werden Meßfehler z. B. durch temperaturbedingte Wärmekapazitätsunterschiede der
20 Proben etc. ausgeglichen. Die Fläche zwischen den Kurven 10 und 11 ist ein Maß für die bei der Härtingsreaktion freigesetzte Enthalpie. Der Verlauf der Reaktion kann aus diesen Werten automatisch ermittelt werden (Kurve 12, rechte Darstellung in Fig. 3). Aus dieser Figur ist zu entnehmen, daß die Reaktion
25 des Harzes mit 2-MI·DBP bei etwa 120° beginnt. Die Starttemperatur, bei der die Reaktion zu 2 % abgelaufen ist, liegt bei 129 °C.

Im Vergleich hierzu ist in Fig. 2 der Verlauf der Härtingsreak-
30 tion des gleichen Harzes mit 0,1 Gew.-% 2-Methylimidazol dargestellt: Hier beginnt die Reaktion bereits bei ca. 80 °C, während die Starttemperatur (2 % Umsatz) bei ca. 100 °C liegt. Die Topfzeit eines solchen Harz-Ansatzes wäre für ein Hot-Melt-Verfahren zu kurz.

35

In beiden Fällen wird die max. Reaktivität (Maxima der Funktionen Kurven 10 und 13) bei ca. 168 °C erreicht. Damit ist sichergestellt, daß sich die Harze unter den Preßbedingungen identisch verhalten.

In Fig. 4 ist der Temperaturverlauf des Harzes im vorliegenden Beispiel dargestellt: Während das Mischen (90 °C) und Dosieren (65 °C) wesentlich unterhalb der Starttemperatur T_S erfolgen, 5 liegt die Temperatur beim Tränken des Gewebe-Substrates mit ca. 140 °C oberhalb von T_S . Das Lagern der Prepregs erfolgt bei Raumtemperatur.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt 10 darin, daß mit lösungsmittelfreien Harzen Prepregs hergestellt werden können, bei denen das Harz unter Preßbedingungen in Mehretagenpressen den gleichen Viskositätsverlauf zeigt, wie übliche FR-4 Harze. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß auch Papierbahnen als Substrate einge- 15 setzt werden können, während übliche Harz-Ansätze mit Dicyandiamid als Härter nicht mit Papiersubstraten verarbeitet werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung kunstharzgetränkter Trägerbahnen für Elektro-Lamine, insbesondere zur Herstellung von Prepregs, bei dem ein wärmehärtbares Harzsystem auf Epoxidharzbasis mit einem Lösungsmittelgehalt unter 5 Gew.-% in fester oder flüssiger Form mit der Trägerbahn in Berührung gebracht wird und bei dem das Harz bei erhöhter Temperatur in die Trägerbahn penetriert, dadurch gekennzeichnet, daß das Harzsystem ein Epoxidharz, einen Härter und einen thermolatenten Katalysator enthält und daß der Härter und der Katalysator bei einer Temperatur unterhalb der Starttemperatur T_S des Katalysators vollständig in dem Epoxidharz löslich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines thermolatenten Katalysators mit einer Starttemperatur T_S über 115 °C, bevorzugt über 120 °C.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Verwendung von Phenol-Novolaken als Härter.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator bei einer Temperatur, die wenigstens 10 °C unterhalb der Starttemperatur T_S des Katalysators liegt, in dem Harz/Härtergemisch gelöst wird, daß die Penetration der Trägerbahn bei einer Temperatur oberhalb der Starttemperatur T_S erfolgt und daß die kunstharzgetränkte Trägerbahn anschließend abgekühlt wird, um das Harz im B-Zustand zu fixieren.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch die Verwendung von Papierbahnen als Trägerbahnen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch Bromverbindungen als flammhemmende Zusätze zu dem Epoxidharz.

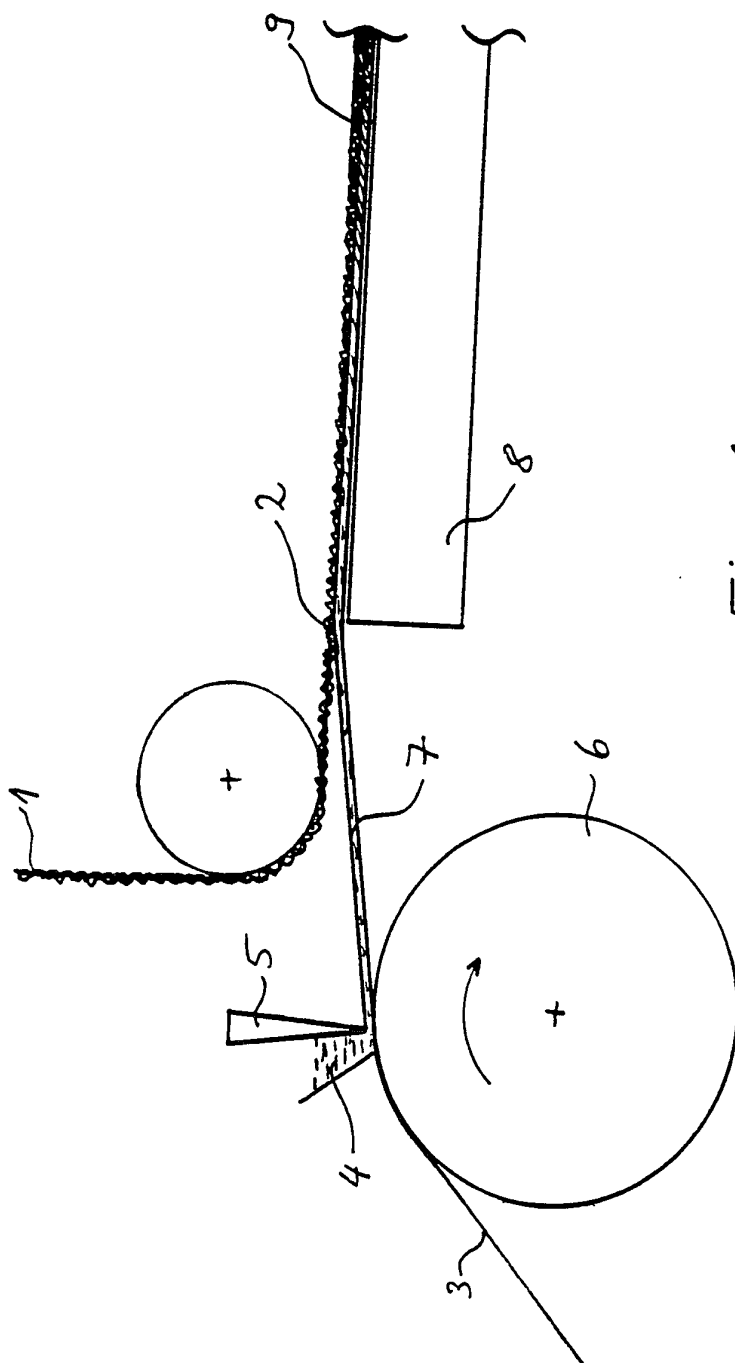


Fig. 1

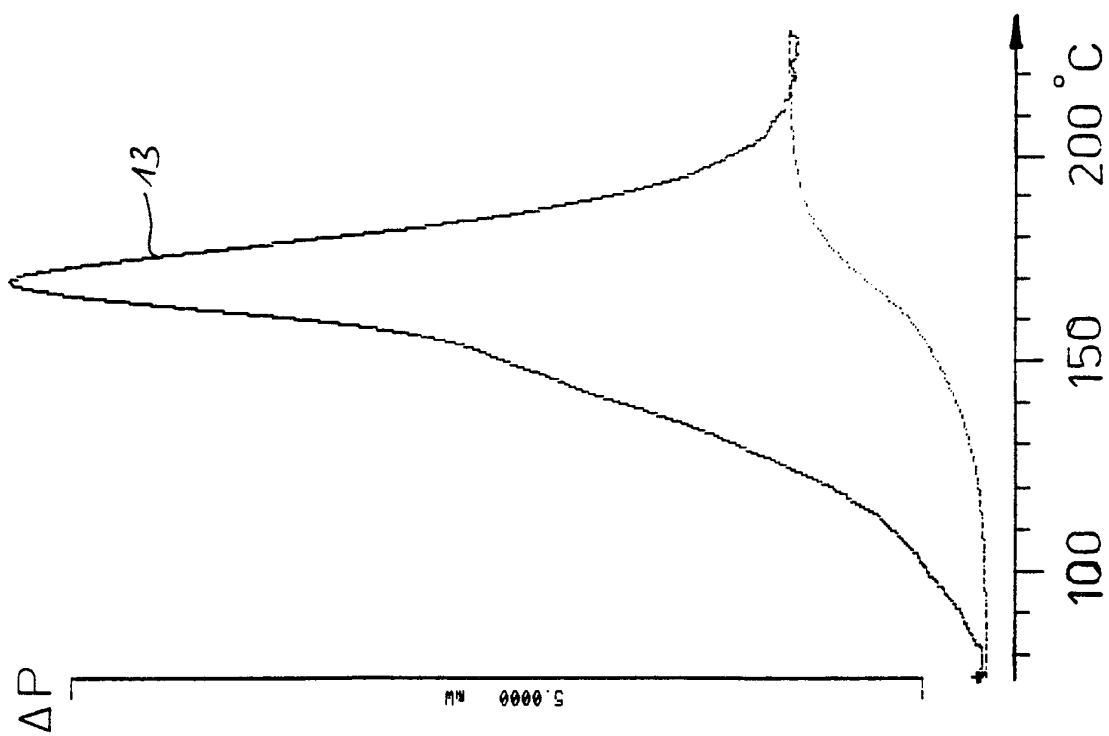
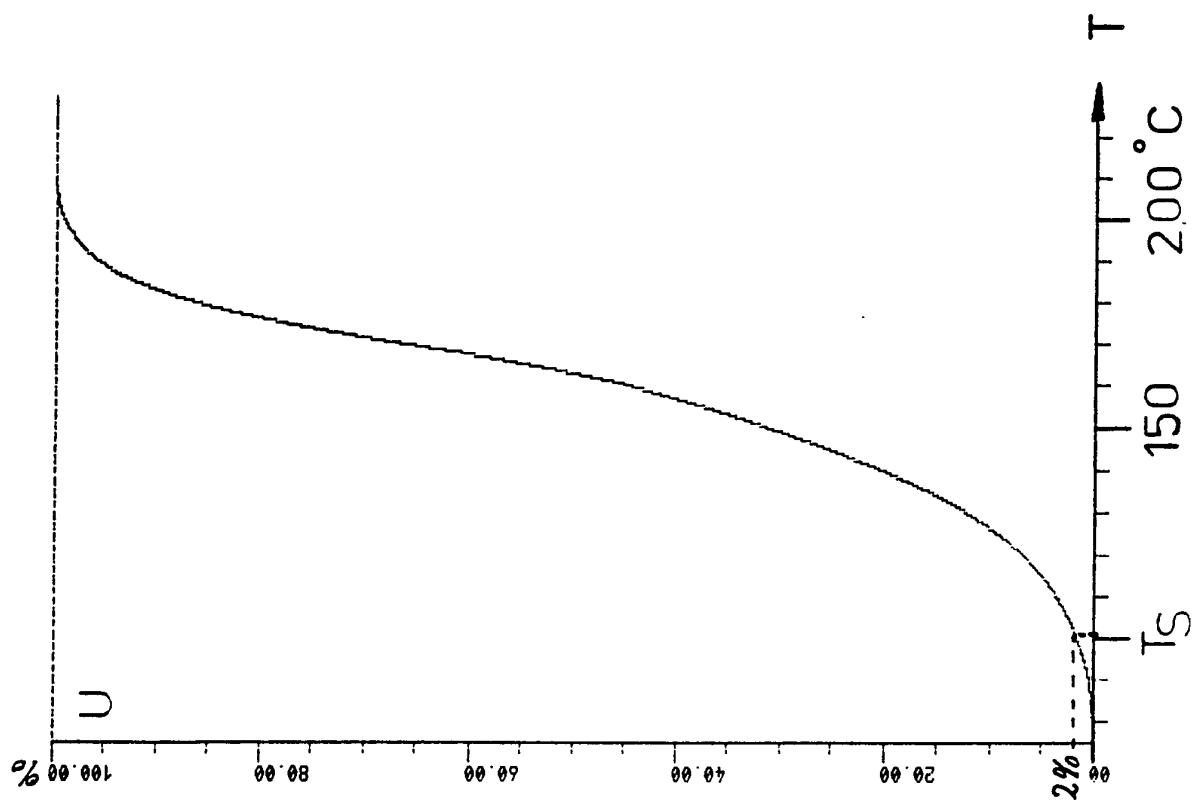


Fig. 2

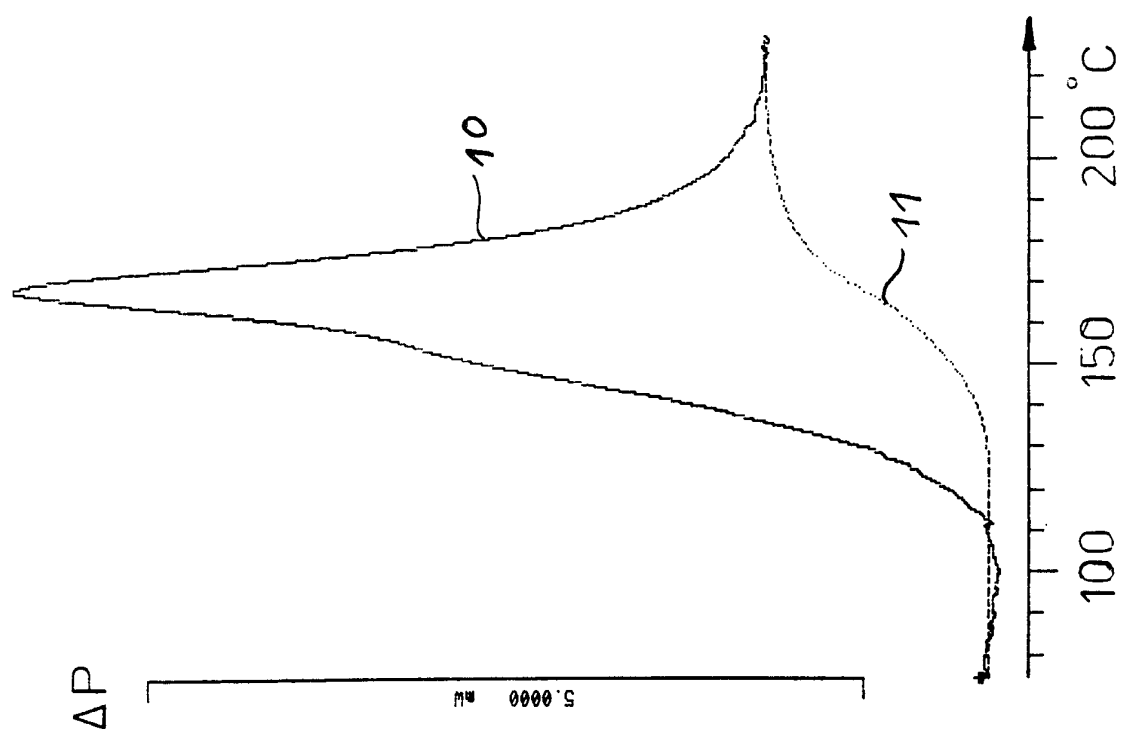
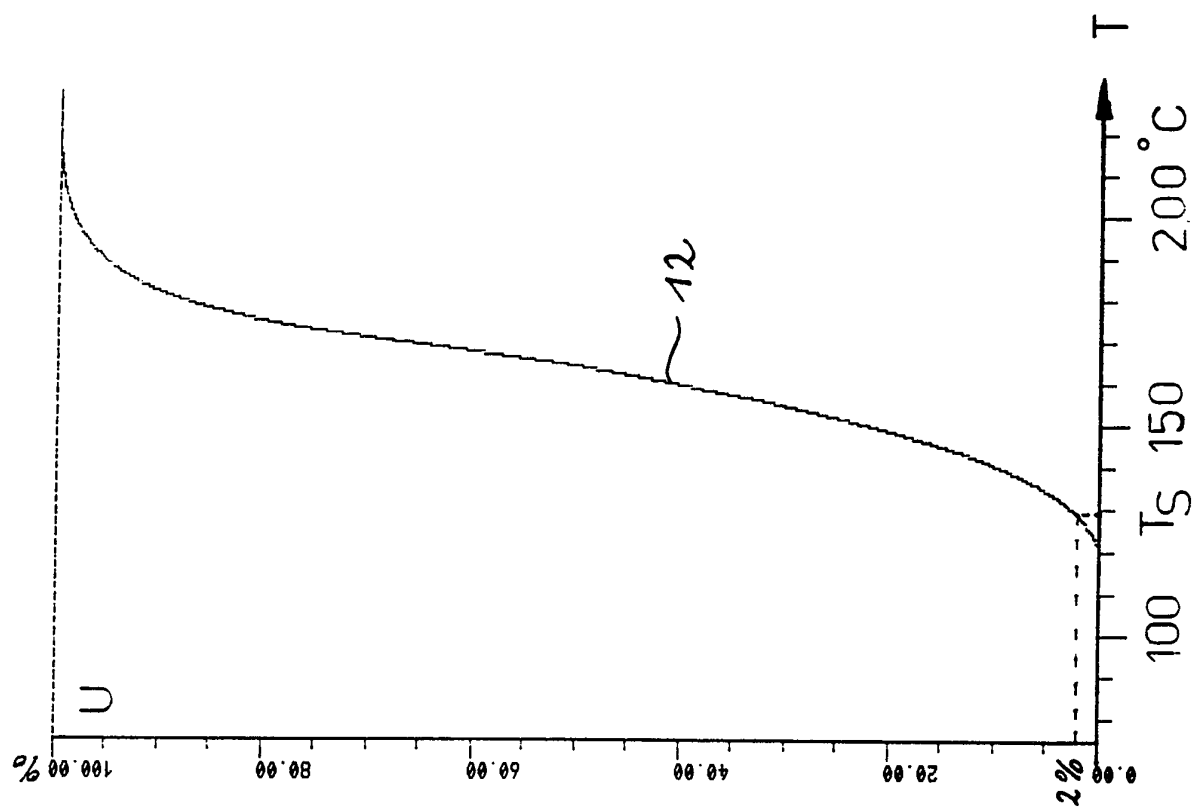


Fig. 3

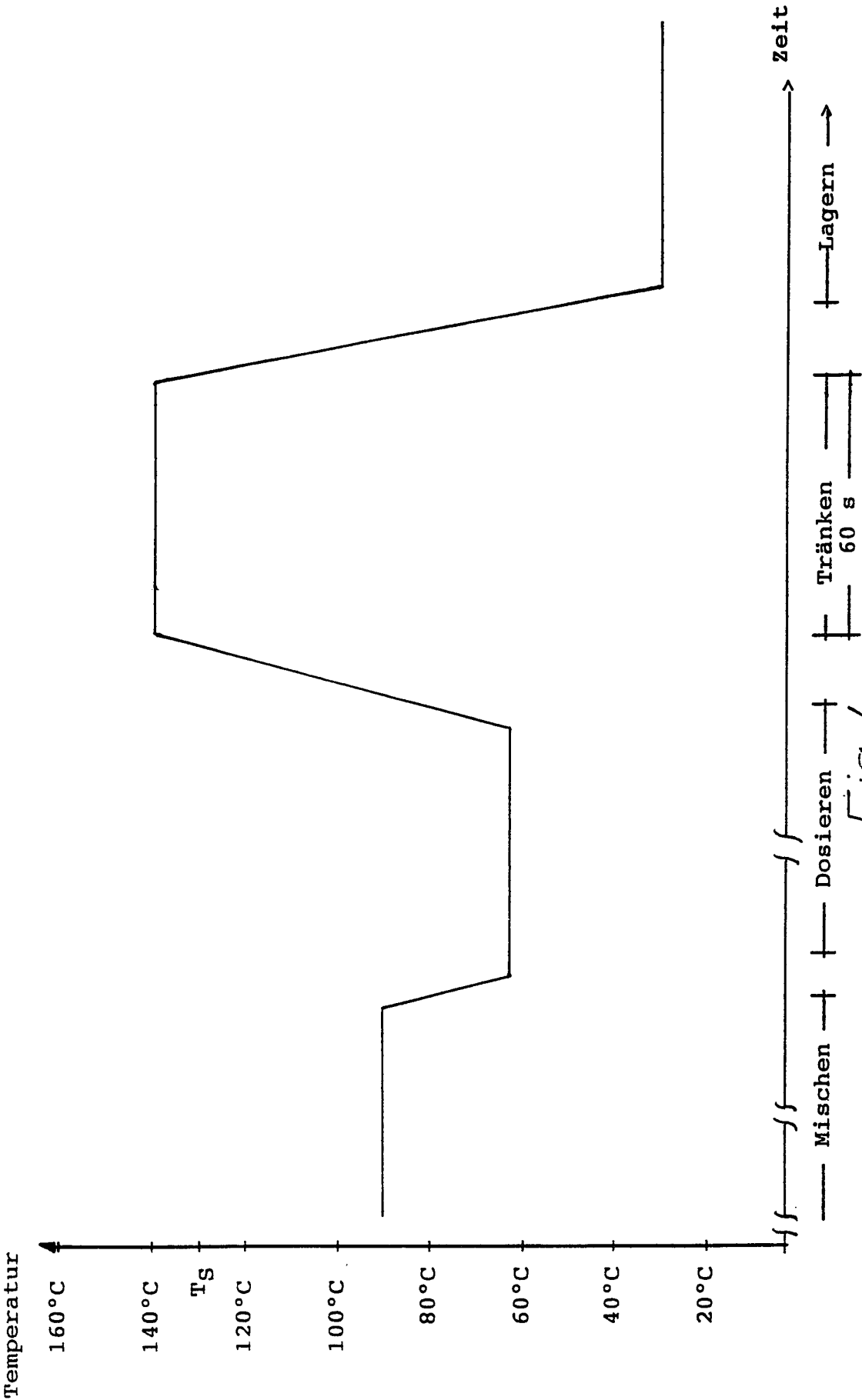


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP92/00574

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁵ : C08J 5/24; C08G 59/18; C08G 59/68		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl ⁵	C08J; C08G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN volume 007, No. 211 (M-243) 17 September 1983 & JP, A, 58107312 (HITACHI KASEI KOGYO KK) 27 June 1983 see abstract	1-6

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN volume 006, No. 169 (C-122) 2 September 1982 & JP, A, 57083535 (HITACHI CHEM CO) 25 May 1982 see abstract	1-6

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN volume 007, No. 181 (C-180) 10 August 1983 & JP, A, 58087123 (HITACHI KASEI KOGYO KK) 24 May 1983 see abstract	1-6

X	FR, A, 2176035 (REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AG) 26 October 1973 see claims	1-6

X	EP, A, 0397976 (RUTGERSWERKE) 22 November 1990 (cited in the application)	1-6
./.		
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
16 June 1992 (16.06.92)	23 June 1992 (23.06.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	see page 3, line 49 - line 50; claims --- US. A, 3632427 (H. A. GREEN, E.A.) 4 January 1972 see column 3, line 58 - line 74; claims ---	1-6
A	GB, A, 977330 (CARL BURK) 9 December 1964 see claims -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9200574
SA 57412

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2176035	26-10-73	AT-B- 327352	26-01-76
		BE-A- 796719	14-09-73
		CA-A- 1024683	17-01-78
		DE-A- 2212347	20-09-73
		GB-A- 1420006	07-01-76
		JP-A- 49003999	14-01-74
		JP-B- 51007576	09-03-76
		NL-A- 7303543	18-09-73
EP-A-0397976	22-11-90	DE-A- 3915823	22-11-90
		JP-A- 2310042	25-12-90
		US-A- 5075155	24-12-91
US-A-3632427	04-01-72	None	
GB-A-977330		BE-A- 600983	
		FR-A- 1301272	
		NL-A- 262435	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C08J5/24; C08G59/18; C08G59/68		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08J ; C08G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 211 (M-243)17. September 1983 & JP,A,58 107 312 (HITACHI KASEI KOGYO KK) 27. Juni 1983 siehe Zusammenfassung ---	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 169 (C-122)2. September 1982 & JP,A,57 083 535 (HITACHI CHEM CO) 25. Mai 1982 siehe Zusammenfassung ---	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 181 (C-180)10. August 1983 & JP,A,58 087 123 (HITACHI KASEI KOGYO KK) 24. Mai 1983 siehe Zusammenfassung ---	1-6
-/-		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
16. JUNI 1992	23 JUN 1992	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Repräsentanten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	DERAEDT G. 	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 176 035 (REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AG) 26. Oktober 1973 siehe Ansprüche ---	1-6
X	EP,A,0 397 976 (RUTGERSWERKE) 22. November 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 49 - Zeile 50; Ansprüche ---	1-6
X	US,A,3 632 427 (H. A. GREEN, E.A.) 4. Januar 1972 siehe Spalte 3, Zeile 58 - Zeile 74; Ansprüche ---	1-6
A	GB,A,977 330 (CARL BURK) 9. Dezember 1964 siehe Ansprüche ---	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200574
SA 57412

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/06/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2176035	26-10-73	AT-B- 327352	26-01-76
		BE-A- 796719	14-09-73
		CA-A- 1024683	17-01-78
		DE-A- 2212347	20-09-73
		GB-A- 1420006	07-01-76
		JP-A- 49003999	14-01-74
		JP-B- 51007576	09-03-76
		NL-A- 7303543	18-09-73
EP-A-0397976	22-11-90	DE-A- 3915823	22-11-90
		JP-A- 2310042	25-12-90
		US-A- 5075155	24-12-91
US-A-3632427	04-01-72	Keine	
GB-A-977330		BE-A- 600983	
		FR-A- 1301272	
		NL-A- 262435	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82