

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51566

Patent dodatkowy
do patentu _____

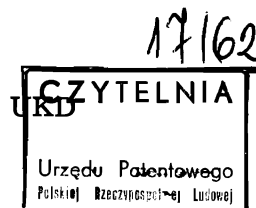
Zgłoszono: 23.VII.1965 (P 110158)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.VII.1966

Kl. 21 c, 2/34

MKP H 01 b



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lucjan Domagała, mgr inż. Franciszek Kubala, mgr Zbigniew Łazowski, mgr inż. Piotr Penczek, inż. Mieczysław Rajski, Stanisław Zieliński i inż. Helena Ziętek

Właściciel patentu: Gliwickie Zakłady Tworzyw Sztucznych, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania laminatów foliowanych do elektrotechnicznych i elektronicznych obwodów drukowanych



1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania laminatów z kompozycji żywic termoutwardzalnych wzmocnionych włóknem szklanym, pokrytych jednostronnie lub dwustronnie folią metalową i przeznaczonych do wyrobu elektrotechnicznych i elektronicznych obwodów drukowanych.

Do wytwarzania laminatów foliowanych do elektrotechnicznych i elektronicznych obwodów drukowanych stosuje się obecnie rozmaite żywice termoutwardzalne i nośniki wzmacniające; jako folię metalową używa się prawie wyłącznie folię miedzianą. Od laminatów do obwodów drukowanych wymagane są dobre własności dielektryczne w szerokim zakresie temperatur i częstotliwości prądu, przy czym wymagania te są uzależnione od rodzaju zastosowania w przemyśle elektrotechnicznym, teletechnicznym lub elektronicznym. Laminaty foliowane muszą wykazywać dużą wytrzymałość na oderwanie foli metalowej od laminatu i odporność na krótkotrwałe działanie wysokiej temperatury, występującej przy lutowaniu (najczęściej 10 sekund w 260°C).

Stosowane do laminatów foliowanych żywice fenolowe na nośniku papierowym nadają się tylko do mniej odpowiedzialnych urządzeń elektrycznych ze względu na niezbyt dobre własności dielektryczne i stosunkowo dużą chłonność wody. Zastosowanie tkanin z włókna szklanego jako nośnika powoduje polepszenie dielektrycznych własności laminatów, które często są jednak jeszcze niedostateczne.

2

Laminaty z termoutwardzalnych żywic węglowodorowych mają zbyt niską do wielu celów temperaturę odkształcania cieplnego, a przy tym stwarzają trudności w czasie przetwórstwa, gdyż wykazują kleistość po naniesieniu spoiwa na nośnik i wysuszeniu. Odznaczające się bardzo dobrymi własnościami laminaty foliowane do obwodów drukowanych oparte na żywicach silikonowych mają ograniczone zastosowanie ze względu na wysoką cenę spoiwa silikonowego.

Dobre własności posiadają laminaty foliowane do obwodów drukowanych oparte na utwardzanych na gorąco żywicach epoksydowych; jako utwardzacze stosuje się najczęściej aminy, zwłaszcza dwuaminy aromatyczne: m-fenyleneodwuaminę, p,p'-dwuaminodwufenylometan, p,p'-dwuaminodwufenylosulfon. Wysoka cena żywic epoksydowych ogranicza zastosowanie również tego typu laminatów foliowanych. Poza tym z ich wytwarzaniem wiąże się szereg trudności techniczno-przetwórczych. Powleczony spoiwem epoksydowym z dodatkami omawianych utwardzaczy i wysuszonej tkaniny szklanej nie można przechowywać przez dłuższy czas, ponieważ nawet w temperaturze pokojowej przebiega stopniowe utwardzanie, co powoduje pogorszenie i stopniową utratę płynności przy prasowaniu laminatu w podwyższonej temperaturze.

Laminaty foliowane o wymaganej przyczepności folii do laminatu uzyskuje się przez zastosowanie

kleju termoutwardzalnego jako warstwy łączącej. Stosowane do tego celu kleje — najczęściej oparte na rezolowych żywicach fenolowych i poliwiniloformalu lub poliwinylbutyralu wymagają dosyć ostrych warunków utwardzania pod względem czasu i temperatury. Używane dotychczas spoiwa epoksydowe, które są stosunkowo reaktywne, ulegają w tych warunkach tak zwanemu „przehartowaniu”, co powoduje kruchość laminatów i pęknięcie ich brzegów przy wycinaniu. Poza tym adhezja kleju, wiążącego folię miedzianą z laminatem, do laminatu jest często niedostateczna, jeżeli laminat jest „przehartowany” lub przedwcześnie utwardzony powierzchniowo.

Stwierdzono, że wzmocnione tkaniną szklaną laminaty foliowane jednostronnie lub dwustronnie folią metalową do elektrotechnicznych i elektro- nicznych obwodów drukowanych, których własności dielektryczne, mechaniczne i termiczne nie ustępują własnościom laminatów opartych na żywicach epoksydowych, odznaczające się korzystnym zestawem własności technologiczno—przetwórczych, otrzymuje się przez impregnację nośnika — tkaniny szklanej — spoiwem otrzymanym przez ogrzewanie żywicy epoksydowej z żywicą nowolakową w roztworze rozpuszczalnika organicznego i dodanie katalizatora współutwardzania; tkaninę suszy się, doprowadzając spoiwo do stanu B przez ogrzewanie, a następnie składa się odpowiednią ilość warstw impregnowanej i wysuszonej tkaniny, przykładając jednostronnie lub obustronnie folię metalową powleczoneą klejem i prasuje w podwyższonej temperaturze.

Jako żywicę epoksydową stosuje się żywicę zawierającą więcej niż jedną grupę epoksydową w cząsteczce, a najkorzystniej powyżej 0,45 gramorównoważnika epoksydowego na 100 g żywicy. Jako żywicę nowolakową stosuje się żywice, zawierające średnio więcej niż 3 grupy fenolowe w cząsteczce i otrzymane najkorzystniej z fenolu lub krezoli i formaldehydu. Na 100 części wagowych żywicy epoksydowej stosuje się od 30—300, a najkorzystniej 100—200 części wagowych żywicy nowolakowej. Jako katalizatory współutwardzania stosuje się trzeciorzędowe aminy aromatyczno—alifatyczne, zwłaszcza N,N—dwumetyloanilinę, N,N—dwumetyloanilinę, N,N—dwumetylobenzyloaminę i tris (dwumetyloaminometylo)fenol w ilości od 0 do 5 części wagowych na 100 części wagowych spoiwa.

Proces prasowania przeprowadza się w temperaturze 140—200°C najkorzystniej 150°C, pod ciśnieniem 40—80 kG/cm², najkorzystniej 70 kG/cm², w czasie 5—10 minut/1 mm grubości laminatu.

Przy wytwarzaniu laminatów foliowanych do elektrotechnicznych obwodów drukowanych sposobem według wynalazku impregnowaną spoiwem z dodatkiem katalizatora współutwardzania i wysuszoną tkaniną szklaną można przechowywać w temperaturze pokojowej w ciągu nie mniej niż 2 tygodnie bez pogorszenia prasowalności, co jest bardzo dogodne ze względów organizacyjno—produkcyjnych.

Dzięki temu, że optymalny czas utwardzania spoiwa epoksydowo—nowolakowego w czasie prasowania nie jest krótszy od optymalnego czasu utwardzania kleju, łączącego folię metalową z laminatem, stosowany czas prasowania zapewnia pełne utwardzenie spoiwy klejowej bez obawy „przehartowania” laminatu, co jest trudne lub nawet niemożliwe do osiągnięcia przy stosowaniu spoiw czysto epoksydowych utwardzanych aminami.

Zastosowanie spoiw epoksydowo—nowolakowych z trzeciorzędowymi aminami aromatyczno—alifatycznymi jak i katalizatorami współutwardzania umożliwia zróżnicowanie szybkości utwardzania poszczególnych warstw laminatu foliowanego, co nie da się osiągnąć np. przy spoiwie z czystych żywic epoksydowych utwardzanych dwuaminami aromatycznymi, gdyż w tym ostatnim wypadku zmniejszenie ilości utwardzacza stosunkowo mało wpływa na szybkość utwardzania, a poza tym powoduje niepełne utwardzenie i wyraźne pogorszenie własności laminatu. Natomiast szybkość utwardzania spoiw epoksydowo—nowolakowych można regulować w ten sposób, że warstwę tkaniny, stykającą się z folią metalową, impregnuje się spoiwem, które zawiera zmniejszoną ilość lub nie zawiera wcale katalizatora współutwardzania. Dzięki temu zewnętrzna warstwa laminatu, która w czasie prasowania poddana jest działaniu wysokiej temperatury przez najdłuższy czas, utwardza się najwolniej i nie ulega „przehartowaniu”. Jak już wspomniano powyżej, „przehartowanie” warstwy laminatu stykającej się z folią metalową, powoduje pogorszenie adhezji między laminatem i klejem, który wiąże się z folią.

Bardzo dobra adhezja między laminatem i klejem w laminatach foliowanych według wynalazku tłumaczy się tym, że laminat nie ulega przedwczesnemu utwardzaniu na powierzchni, a jego utwardzanie przebiega jednocześnie z utwardzaniem kleju, dzięki czemu możliwe są reakcje współutwardzania między termoutwardzalnymi żywicami zawartymi w kleju i w spoiwie do laminatu.

W spoiwie epoksydowo—nowolakowym o zmniejszonej szybkości utwardzania, zawierającym zmniejszoną ilość lub nie zawierającym wcale katalizatora współutwardzania, zachowana jest właściwa proporcja współutwardzających się żywic, toteż w przeciwieństwie do spoiw czysto epoksydowych ze zmniejszoną ilością utwardzacza uzyskuje się w tym wypadku laminat o własnościach nie gorszych od otrzymanego przy użyciu spoiwa z większą ilością katalizatora współutwardzania, biorąc pod uwagę, że zewnętrzna warstwa laminatu zawierająca spoiwo ze zmniejszoną ilością katalizatora lub bez katalizatora współutwardzania, znajduje się w czasie prasowania dłuższy czas w wyższej temperaturze w porównaniu z warstwami wewnętrznymi, zawierającymi większą ilość katalizatora.

Sposób wytwarzania laminatów foliowych według wynalazku przy użyciu warstw o różnej wartości katalizatora współutwardzania ma największe znaczenie przy produkcji foliowanych la-

minatów elektrotechnicznych o grubości powyżej 0,5 mm.

Przykład 1. 100 kg nowolaku fenolowego o zawartości wolnego fenolu poniżej 1% rozpuszcza się w 100 kg acetonu. Do otrzymanego roztworu dodaje się 100 kg żywicy epoksydowej o zawartości grup epoksydowych 0,50 gramorównoważnika/100 g i ogrzewa się do wrzenia w ciągu 5 godzin. Następnie do ochłodzonego spoiwa dodaje się 3 kg dwumetyloaniliny i impregnuje się nim tkaninę szklaną ST—19. Impregnowaną tkaninę suszy się w 100°C i kroi.

Arkusze impregnowanej i wysuszonej tkaniny szklanej składa się w pakiety i z jednej strony przykładają folię miedzianą uprzednio powleczoną jednostronnie klejem termoutwardzalnym, po czym prasuje się w 150°C w czasie 8 min/1 mm grubości laminatu pod ciśnieniem 70 kG/cm². Otrzymuje się laminat foliowany o następujących własnościach (przy grubości 1,37 mm):

wytrzymałość na zginanie	4500 kG/cm ²
udarność	50 kGcm/cm ²
wytrzymałość na oderwanie paska folii o szerokości 25 mm	4 kG
chłonność wody	0,05%
odporność na stopione lutowie	10 sek w 260°C
oporność powierzchniowa właściwa po 48 godz. w wilgotności 95%	10 ¹⁵ om. cm/cm
napięcie przebicia powierzchniowego	2 kV
oporność skośna właściwa po 48 godz. w wilgotności 95%	10 ¹⁴ om. cm
współczynnik stratności dielektrycznej	
20°C, 1 kHz	0,02
20°C, 10 MHz	0,02
przenikalność dielektryczna w 20°C	5,1

Przykład 2. 100 kg nowolaku fenolowego o zawartości wolnego fenolu poniżej 1% i 150 kg żywicy epoksydowej o zawartości grup epoksydowych 0,50 gramorównoważnika/100 g rozpuszcza się w 100 kg acetonu i ogrzewa do wrzenia w ciągu 5 godzin. Do 100 kg ochłodzonego spoiwa dodaje się 0,5 kg tris (dwumetyloaminometylo) fenolu. Otrzymanym spoiwem impregnuje się tkaninę szklaną St—19 i suszy się w temperaturze 110°C. Część tkaniny impregnuje się spoiwem, do którego dodano tris (dwumetyloaminometylo) fenol, a część — spoiwem, nie zawierającym tego katalizatora. Arkusze impregnowanej i wysuszonej

tkaniny szklanej składa się w pakiety, układając warstwy w następującej kolejności: folia miedziana powleczona klejem termoutwardzalnym (od strony laminatu), tkanina szklana impregnowana spoiwem bez katalizatora, tkanina szklana impregnowana spoiwem z dodatkiem tris (dwumetyloaminometylo)fenolu ilość warstw jest zależna od założonej grubości laminatu, tkanina szklana impregnowana spoiwem bez katalizatora, folia miedziana powleczona klejem termoutwardzalnym (od strony laminatu). Następnie prasuje się laminat w 160°C w czasie 10 min/1 mm grubości laminatu pod ciśnieniem 60 kG/cm². Otrzymuje się laminat foliowany obustronnie folią miedzianą o wytrzymałości na oderwanie paska folii o szerokości 25 mm, wynoszącej 4,5 kG.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania laminatów foliowanych do elektrotechnicznych i elektronicznych obwodów drukowanych przez impregnację tkaniny szklanej spoiwem, stanowiącym roztwór żywicy termoutwardzalnej w rozpuszczalniku organicznym, suszenie i prasowanie z przyłożoną jednostronnie lub dwustronnie folią metalową powleczoną od strony laminatu klejem termoutwardzalnym, **znamienny tym**, że stosuje się spoiwo otrzymane przez ogrzewanie żywicy epoksydowej zawierającej więcej niż jedną grupę epoksydową w cząsteczce, a najkorzystniej powyżej 0,45 gramorównoważnika epoksydowego na 100 g żywicy, z żywicą nowolakową, zawierającą średnio więcej niż 3 grupy fenolowe w cząsteczce i otrzymaną najkorzystniej z fenolu lub krezoli i formaldehydu, przy czym do spoiwa dodaje się przed impregnacją jako katalizator współutwardzania trzyczlorodowe aminy aromatyczno—alifatyczne, zwłaszcza N,N—dwumetyloanilinę, N,N—dwumetyloanilinę, N,N—dwumetylobenzyloaminę i tris (dwumetyloaminometylo) fenol, w ilości od 0 do 5 części wagowych na 100 części wagowych spoiwa.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwy tkaniny, które przy prasowaniu mają się stykać bezpośrednio z folią metalową, impregnuje się spoiwem, zawierającym w porównaniu ze spoiwem użytym do impregnacji tkaniny do wewnętrznych warstw laminatu zmniejszoną ilość lub nie zawierającym wcale katalizatora współutwardzania.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że laminat foliowany prasuje się w temperaturze 140—200°C, najkorzystniej 150°C, pod ciśnieniem 40—80 kG/cm², najkorzystniej 70 kG/cm², w czasie 5—10 min/1 mm grubości laminatu.