

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**
(11) **DD 284 883 B5**

(51) Int. Cl.⁵: **C 08 G 8/28**
C 08 G 8/00

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 G / 329 569 8	14. 06. 89	28. 11. 90	01. 12. 94

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Raese, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem., 15537 Erkner, DE; Döhring, Dieter, Dr. rer. nat., 15517 Fürstenwalde, DE; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat., 10319 Berlin, DE; Fielitz, Ilse, Dipl.-Chem., 15537 Erkner, DE; Grubits, Reinhard, 15537 Grünheide, DE; Frömel, Jork, 15569 Woltersdorf, DE

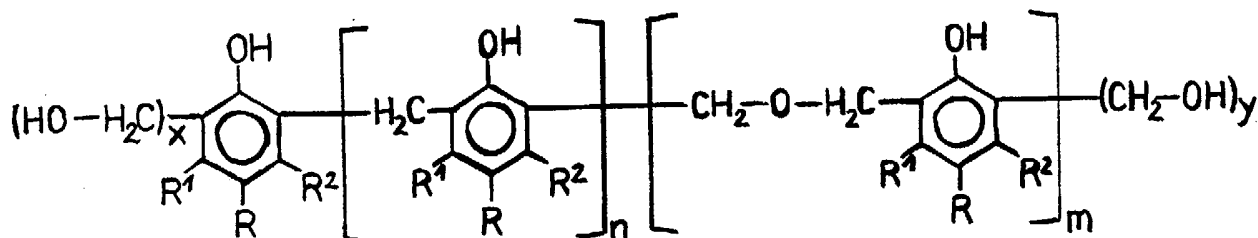
(73) Patentinhaber: Plasta Erkner Kunstharzfabrik GmbH, Berliner Str. 3–10, 15537 Erkner, DE

(54) Modifizierte PF-Resole

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
JP 7 943 291 JP 7 971 188

Patentansprüche:

1. Modifizierte PF-Resole, zu deren Herstellung Phenole, vorzugsweise m-Cresole oder technische Cresolgemische eingesetzt werden, und die Umsetzung von Formaldehyd in Gegenwart basischer Katalysatoren im Molverhältnis von 1:0,8 bis 1,6:0,01 bis 0,2 erfolgt und das PF-Resol zu einer Harzlösung mit 40 bis 80% Masseanteilen Festkörper weiterverarbeitet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gelöste PF-Resol 10 bis 50% Masseanteile, vorzugsweise 20 bis 30% Masseanteile eines reaktiven Alkylphenololigomeren der allgemeinen Formel



- enthält, wobei R ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 3 bis 18, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und R¹ und R² Wasserstoff oder ein Alkylsubstituent wie R, n eine Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2, m eine Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 ist, wobei die Summe aus n und m 3 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 und die Summe von x und y 1 bis 2, vorzugsweise 1,2 bis 1,8 ist, wobei die Werte n, m, x und y Durchschnittswerte einer Normalverteilung darstellen.
2. Modifizierte PF-Resole nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das reaktive Alkylphenololigomer außer Methylen- und Dimethylenetherbindungen weitere Gruppen wie Mono- und Disulfidgruppen und/oder Dimethylaminogruppen als Bindungen zwischen den Phenolkernen enthält.
 3. Modifizierte PF-Resole nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als weitere Modifizierungskomponenten Triaryl- und/oder Aryl-Alkylphosphate und/oder Flammenschutzmittel und/oder niedermolekulare PF-Resole und/oder Aminoharze mit 5 bis 60% Masseanteilen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft modifizierte PF-Resole, die für die Fertigung von kaltstanzbaren, schwerbrennbaren Schichtpreßstoffen mit hoher Dimensionsstabilität für die Elektrotechnik/Elektronik sowie für hochwertige, schwerentflammbare, dimensionsstabile Formmassen angewendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der traditionelle Werkstoff für Leiterplatten sind Verbundwerkstoffe aus PF-Harz und Cellulosepapier (PF-Hartpapier). Günstiger Preis und vorteilhafte Verarbeitbarkeit sind die Ursachen dafür, daß ihr technischer Einsatz für elektronische Massenerzeugnisse auch heute noch von großer Bedeutung ist. Den zum Teil sprunghaft steigenden Anforderungen an das Leiterplattenbasismaterial im Zusammenhang mit modernen Fertigungstechnologien muß durch geeignete chemische Modifizierung der PF-Harze entsprochen werden. So wird nach bekannten technischen Lösungen durch die Verwendung hochwertiger Cresole die Wasseraufnahme reduziert, durch Zusatz von halogenhaltigen und/oder phosphorhaltigen Verbindungen Schwerbrennbarkeit erzielt sowie durch die Einführung trocknender Öle, insbesondere Tungöl, die als Flexibilisatoren wirken, die Stanzbarkeit verbessert. Beim Einsatz von Naturstoffen spielt jedoch die Verfügbarkeit je nach Ernte und die damit verbundenen großen Preisschwankungen eine bedeutende Rolle. Neben diesen aus Naturstoffen zugänglichen Flexibilisatoren werden in jüngster Zeit verstärkt synthetische Flexibilisatoren, wie Isopropenylphenol-Oligomere, polymere Verbindungen, wie z. B. Polyvinylalkohol und längerkettige Alkylphenole eingesetzt. So wird im JP-PS 7943.291 und JP-PS 7971.188 ein Verfahren beschrieben, nach dem zuerst eine saure Alkylierung des phenolischen Rohstoffs (Phenol, Cresol) mit dem trocknenden Öl und anschließend die Zugabe des Alkylphenols und die Kondensation in Gegenwart basischer Katalysatoren erfolgt.

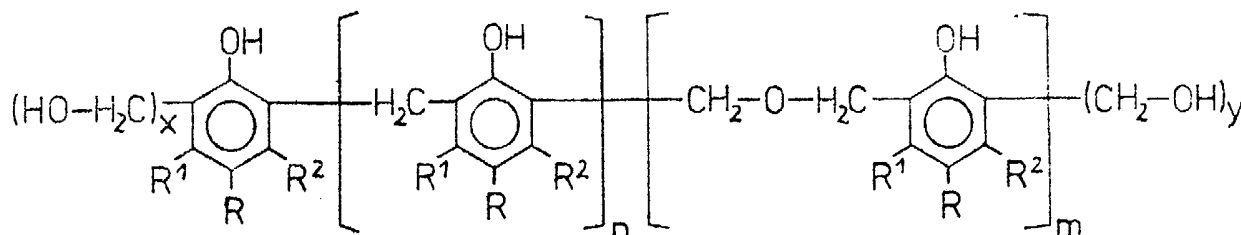
In JP-PS 79124.074 wird eine gemeinsame Kondensation von Phenol, Alkylphenol, trockenem Öl und Formaldehyd durchgeführt. In JP-PS 84174.628 wird die getrennte Herstellung eines Alkylphenol-Novolakes oder -Resols und eines ölmodifizierten Resols durchgeführt, und beide Harze werden vermischt. Der Nachteil aller bekannten Verfahren liegt darin begründet, daß bei gleichzeitiger Reaktion aller Reaktanden im basischen Medium das Alkylphenol auf Grund seiner Reaktivität nur unvollständig in den Prozeß der Harzkondensation einbezogen wird, oder daß bei getrennter Reaktion des Alkylphenols und der anderen Harzbestandteile mit Formaldehyd zusätzlich eine Ölmodifizierung erforderlich ist.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, kostengünstige modifizierte PF-Resole zu entwickeln, die zur Herstellung von kaltstanzbaren, schwerbrennbaren, dimensionsstabilen Elektroisolier-Schichtpreßstoffen und zur Herstellung von schwerentflammaren, dimensionsstabilen Formmassen verwendet werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von modifizierten PF-Resolen, wobei als Modifizierungskomponente ein reaktives Alkylphenololigomer eingesetzt wird und ein geordneter Einbau der Modifizierungskomponente und somit der flexibilisierenden Strukturelemente in die ausgehärtete Harzmatrix möglich ist. Erfindungsgemäß wird in einer ersten Stufe ein Resol durch Reaktion eines Phenols, vorzugsweise m-Cresols oder ein technisches Cresol-Gemisch mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd in Gegenwart basischer Katalysatoren, insbesondere Ammoniak oder Amine, synthetisiert. Das Molverhältnis Phenol:Formaldehyd:basischer Katalysator beträgt 1:0,8 bis 1,6:0,01 bis 0,2, vorzugsweise 1:1,1:0,1. Nach der destillativen Entwässerung wird das erhaltene Resol in üblichen Lösungsmitteln wie aliphatischen Alkoholen oder Lösungsmittelgemischen gelöst, so daß eine Harzlösung mit einem Festkörpergehalt von 40 bis 80% entsteht. Bezogen auf 100 g Harzlösung werden 10 bis 50 g, vorzugsweise 20 bis 30 g eines reaktiven Alkylphenololigomeren der allgemeinen Struktur:



zugemischt. Dabei ist R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 3 und höchstens 18, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen wie z. B. ein Isopropyl-, tert-Butyl-, Isoamyl-, tert-Octyl-, Isononyl- oder Isododecylrest. R¹ und R² kann Wasserstoff oder ebenfalls ein Alkylsubstituent wie R sein. n ist eine Zahl von 0 bis 5, bevorzugt von 2 bis 4, wobei die Summe von n und m 3 bis 8, bevorzugt 4 bis 6 beträgt. Die Summe von x und y beträgt 1 und 2, bevorzugt 1,2 bis 1,8. Bei den Werten für n, m, x und y handelt es sich um Durchschnittswerte einer Normalverteilung. Neben den Methyl- und Dimethylenethergruppen können noch andere Bindungen zwischen den Phenolkernen wie z. B. Mono- und/oder Disulfidgruppen und/oder Dimethylenaminogruppen enthalten sein. Die Harzlösung aus PF-Resol und Alkylphenololigomer können weitere Modifizierungskomponenten wie Triarylphosphate und/oder Aryl-Alkyl-Phosphate und/oder Flammenschutzmittel (z. B. Tetrabromdian, roter Phosphor) und/oder niedermolekulare PF-Resole und/oder Aminoharze in einem Massenverhältnis Phenol-Resol und Alkylphenololigomer:weitere Modifizierungskomponenten von 100:5 bis 60 zugegeben werden. Das erfindungsgemäß erhaltene modifizierte PF-Resol kann zur Imprägnierung von flächigen Trägermaterialien, insbesondere von Cellulosegeweben und -papieren verwendet werden. Die Alkylphenololigomere begünstigen auf Grund ihrer filmbildenden Eigenschaften den Imprägnierprozeß des Trägermaterials. Bei erhöhten Temperaturen während des Trockenprozesses sowie unter Preßbedingungen erfolgt die Reaktion des Alkylphenololigomeren mit dem Phenolharz über die reaktiven Hydroxymethylgruppen, so daß ein vollständiger Einbau des Alkylphenololigomeren in die Phenolharzmatrix möglich ist. Weiterhin muß angenommen werden, daß das Alkylphenololigomer unter diesen Bedingungen unter Beteiligung der Dimethylenethergruppe in kleinere, aber ebenfalls reaktive Bruchstücke zerlegt wird, die dann überraschenderweise derart geordnet in die Harzmatrix eingebaut werden, daß eine günstige Flexibilisierung und somit Kaltstanzbarkeit des Verbundmaterials resultiert. Die unter Anwendung des modifizierten Resols erhaltenen kaltstanzbaren, schwerentflammaren Elektroisolier-Schichtpreßstoffe und hochwertigen PF-Formmassen zeichnen sich durch hohe Dimensionsstabilität und gute dielektrische Eigenschaften aus.

Die Zusammensetzung des modifizierten PF-Resols soll anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

11,3 kg Cresol 50/01-01 werden mit 8,5 kg 37%igem Formalin und 0,5 kg 25%igem Ammoniak versetzt und unter Rühren auf Rückflußtemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur von etwa 373 K läßt man 30 min kondensieren, anschließend wird zügig auf 323 K abgekühlt. Das im Ansatz befindliche Wasser wird bei maximal 323 K im Vakuum abdestilliert. Das Festharz wird in 4,2 kg Methanol gelöst.

Es werden folgende Harzkennwerte gefunden:

Festharz:	B-Zeit bei 423 K min	4,16
	freier Formaldehydgehalt %	0,9
	freier Cresolgehalt %	20,6
Harzlösung:	B-Zeit bei 423 K min	4,24
	Festkörpergehalt %	63,00
	Viskosität bei 293 K mPa · s	148,00

Beispiel 2

1 000 g Cresolharzlösung aus Beispiel 1 werden mit 276 g Tricresylphosphat, 30 g rotem Phosphor und 200 g Alkylphenololigomer vermischt. Das Alkylphenololigomer ist wie folgt gekennzeichnet (siehe allgemeine Struktur):

$R = \text{tert-Octyl}$; $R^1 = R^2 = H$; $n = 1,2$; $m = 3,3$; $x + y = 1,8$

Es werden folgende Harzkennwerte gefunden:

B-Zeit bei 423 K min	5,88
Festkörpergehalt %	73,00
Viskosität bei 293 K mPa · s	560,00

Beispiel 3

Es werden die gleichen Mengen Cresolharzlösung, Tricresylphosphat, roter Phosphor und Alkylphenololigomer wie im Beispiel 2 vermischt. Das Alkylphenololigomer ist wie folgt gekennzeichnet (siehe allgemeine Struktur):

$R = \text{Isononyl}$; $R^1 = R^2 = H$; $n = 1,8$; $m = 2,5$; $x + y = 1,2$

Es werden folgende Harzkennwerte gefunden:

B-Zeit bei 423 K min	4,67
Festkörpergehalt %	70,00
Viskosität bei 293 mPa · s	498,00