



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 266 576 A1

4(51) C 08 G 8/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 310 712 4	(22)	18.12.87	(44)	05.04.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Sprela-Werke Spremberg, Betriebsteil Plasta Erkner, Berliner Straße 3-8, Erkner, 1250, DD
(72)	Adamski, Rudolf, Dipl.-Chem.; Döhning, Dieter, Dr. rer. nat.; Lubisch, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Sauer, Jörg-Dietmar, Dipl.-Chem.; Singer, Klaus, Dr. rer. nat., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen für Leiterplatten-Basismaterial
------	---

(55) Verfahren, Phenol, Formaldehyd, sulfonierter Novolak, bromiertes Öl, Alkylierungsreaktion, basischer Katalysator, PF-Harz, Leiterplatten-Basismaterial

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen für Leiterplatten-Basismaterial, die vorzugsweise zu qualitativ hochwertigen Elektroisolierschichtpreßstoffen weiterverarbeitet werden. Erfindungsgemäß wird Phenol und/oder seine Homologe mit einem sulfonierten Novolak und einem Doppelbindungen enthaltenden Öl bei einer Temperatur von vorzugsweise 348 K umgesetzt und anschließend mit Formaldehyd und einem basischen Katalysator bei Rückflußtemperatur kondensiert.

ISSN 0433-6461

5 Seiten



Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen für Leiterplatten-Basismaterial durch Umsetzung von Phenol und/oder seinen Homologen und ungesättigten Ölen mit Formaldehyd, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer ersten Verfahrensstufe Phenol und/oder seine Homologe mit einem sulfonierten PF-Novolak und einem Doppelbindungen enthaltenden Öl, vorzugsweise partiell bromiertem Öl in einem Gewichtsverhältnis phenolischer Rohstoff:PF-Novolak:Öl von 100:0,1 bis 5,0:5 bis 200 bei einer Temperatur von 308 bis 363 K, vorzugsweise 348 K, umgesetzt und anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe mit Formaldehyd und basischem Katalysator in einem Molverhältnis phenolischer Rohstoff:Formaldehyd:basischer Katalysator von 1:1,0 bis 1,5:0,01 bis 0,2 bei Rückflußtemperatur kondensiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein sulfonierter PF-Novolak mit einer mittleren Molmasse von 500 bis 1 000 g/mol, vorzugsweise 650 g/mol, hergestellt durch Umsetzung eines PF-Novolaks mit Schwefelsäure, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Doppelbindungen enthaltendes Öl natürliche Öle, wie Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl und/oder analoge Syntheseprodukte mit einer Jodzahl von 50 bis 350 und/oder partiell bromiertes, Doppelbindungen enthaltendes Öl eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als partiell bromiertes, Doppelbindungen enthaltendes Öl, Umsetzungsprodukte von natürlichen Ölen, wie Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl und/oder analoger Syntheseprodukte mit einer Jodzahl von 50 bis 350 mit Brom im Gewichtsverhältnis Öl:Brom von 25:1 bis 1:1, vorzugsweise 12:1, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem ölmodifizierten PF-Harz vor, während oder vorzugsweise nach der zweiten Verfahrensstufe als weitere Modifizierungskomponenten Trisarylphosphate und/oder Alkylarylphosphate und/oder niedermolekulare PF-Harze und/oder Aminoharze in einem Gewichtsverhältnis ölmodifiziertes PF-Harz: Modifizierungskomponenten von 1:5 bis 50 zugegeben werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen, die vorzugsweise zu qualitativ hochwertigen Elektroisolierschichtpreßstoffen weiterverarbeitet werden. Das auf Grundlage der ölmodifizierten PF-Harze gefertigte Leiterplatten-Basismaterial wird vorrangig in der Elektrotechnik und Elektronik eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektroisolierschichtpreßstoffe auf Basis von PF-Harzen werden durch Imprägnieren und anschließendes Verpressen flächiger Trägermaterialien, wie z. B. saugfähige Spezialpapiere oder Baumwollgewebe mit wärmehärtbaren PF-Harzlösungen hergestellt. Die Fixierung eines hohen Eigenschaftsniveaus erfolgt neben der Verwendung geeigneter Trägermaterialien hauptsächlich durch die Anwendung qualitativ hochwertiger PF-Imprägnierharze des Resol-Typs. Zur Erfüllung der gebrauchswertbestimmenden Parameter der Leiterplatten-Basismaterialien, wie z. B. hohe Schwerbrennbarkeit, gutes Stanzverhalten, insbesondere bei Raumtemperatur, und hohe Dimensionsstabilität, werden eine Reihe chemischer Modifizierungen der PF-Harzmatrix praktiziert.

So wird nach bekannten technischen Lösungen durch Zusatz verschiedener Flammenschutz-Additive, wie Halogen- und/oder Phosphorverbindungen, die Brennbarkeit herabgesetzt. Andererseits wird durch Einführung trocknender Öle, insbesondere von Tungöl, die Stanzbarkeit verbessert. Der Nachteil der eingesetzten ölmodifizierten PF-Harze liegt darin, daß damit hergestellte Elektroisolierschichtpreßstoffe nicht alle an sie gestellten Forderungen gleichzeitig erfüllen. So wirkt sich ein hoher Anteil an Additiven im ölmodifizierten PF-Harz ungünstig auf die Lagenhaftung und somit auf die Dimensionsstabilität aus.

Diese Nachteile werden im DD-WP 225 669 und DD-WP 230 709 dadurch umgangen, daß die zur Flexibilisierung verwendeten Öle partiell bromiert werden, wodurch bereits bei niedrigen Bromgehalten im Laminat eine Schwerbrennbarkeit VO nach dem UL-94-Test erreicht wird, ohne daß äußere Flammenschutzmittel, wie z. B. halogenierte Diphenylther, bei denen die hohe Wahrscheinlichkeit der Bildung von hochtoxischen Dioxinen im Brandfall besteht, verwendet werden müssen. Dabei wird so verfahren, daß die partiell bromierten Öle in einer der Harzkondensation vorgelagerten Verfahrensstufe unter sauren Bedingungen mit dem phenolischen Rohstoff zur Reaktion gebracht werden.

Als Katalysator für die Adduktbildung wird Schwefelsäure verwendet, wobei die Adduktbildungstemperatur bei mindestens 393 K liegt. Der Nachteil dieser Verfahren liegt darin, daß wasserhaltige phenolische Rohstoffe nicht eingesetzt werden können, da das Wasser unter den angegebenen Reaktionsbedingungen Nebenreaktionen bewirkt. Diese Nebenreaktionen bei der Umsetzung von wasserhaltigem Phenol mit partiell bromierten trockenen Ölen entsprechend den bekannten Alkylierungsverfahren führen zur Entstehung von Bromwasserstoffsäure, die bei der Verarbeitung der ölmodifizierten PF-Harze eine erhebliche Verschlechterung verschiedener Laminatkennwerte, insbesondere der dielektrischen Eigenschaften der Lamine, zur Folge haben.



Neben den erwähnten Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen sind Verfahren bekannt geworden, bei denen die Adduktbildung neben der Verwendung von Schwefelsäure, vor allem unter Verwendung von LEWIS-Säuren, wie z. B. Aluminiumchlorid, Bortrifluorid oder Zinkchlorid, aber auch von BRÖNSTED-Säuren, wie z. B. Phosphorsäure als Katalysator durchgeführt wird. Diese Verfahren der Adduktbildung des phenolischen Rohstoffes mit trocknenden Ölen werden zumeist bei hohen Reaktionstemperaturen, z. B. 395 bis 423 K durchgeführt und benötigen lange Reaktionszeiten, z. B. 1 bis 3 Stunden, um eine Einbindung der Öl-Komponente zu erzielen.

Vielfach kommt es bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen über die Adduktbildung auf Grund der „harten“ Reaktionsbedingungen zur Bildung von schwarzen teerigen Produkten, die u. a. auf mehrfache Reaktion der ungesättigten Doppelbindungen der Ölkomponente mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen des phenolischen Rohstoffes zurückzuführen sind. Derartige Reaktionsprodukte vernetzen allein oder in Gegenwart von Formaldehyd bei der katalysierten Polykondensation unkontrolliert und sind technisch nicht oder nur bedingt verarbeitbar.

Die Adduktbildung des phenolischen Rohstoffes mit trocknenden Ölen bei der Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen ist demnach im technischen Maßstab entsprechend den bekannten Verfahren eine energie- und zeitintensivere Reaktionsstufe, wobei eine mehrfache Reaktion der Ölkomponente mit dem phenolischen Rohstoff nicht oder nur begrenzt ausgeschlossen werden kann und somit die ständige Gefahr einer vorzeitigen Gelierung des Reaktionsproduktes besteht.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen, das die Nachteile der bekannten technischen Lösungen beseitigt. Dabei ist eine technisch vereinfachte, risikolose und reproduzierbare Verfahrensführung auf vorhandenen, zur Phenolharzherstellung üblichen Reaktionsanlagen ohne zusätzliche apparative Veränderungen und eine verbesserte Energie-, Zeit- und Materialökonomie zu realisieren.

Ein weiteres Ziel ist es, der verarbeitenden Industrie ölmodifizierte PF-Harze mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Leiterplatten-Basismaterialien der FR2-VO-Qualität zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das zur Flexibilisierung verwendete, Doppelbindungen enthaltende Öl in einer der Harzkondensation vorgelagerten Reaktionsstufe bei niedrigen Temperaturen von ≈ 363 K mit der Gesamtmenge an phenolischem Rohstoff umzusetzen. Dabei ist die Reaktion so zu gestalten, daß bei Anwendung partiell bromierter Öle die Bildung von Bromwasserstoffsäure vermieden wird und damit wasserhaltige phenolische Rohstoffe, wie Phenol-Wasser-Mischungen, ohne Verschlechterung späterer Eigenschaften am gefertigten Leiterplatten-Basismaterial verwendet werden können.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in einer ersten Verfahrensstufe Phenol und/oder seine Homologe mit einem sulfonierten PF-Novolak und einem Doppelbindungen enthaltenden Öl, vorzugsweise partiell bromierten Öl in einem Gewichtsverhältnis phenolischer Rohstoff:PF-Novolak:Öl von 100:0,1 bis 5,0:5 bis 200 bei einer Temperatur von 308 bis 363 K, vorzugsweise 348 K, umgesetzt und anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe mit Formaldehyd und basischem Katalysator in einem Molverhältnis phenolischer Rohstoff:Formaldehyd:basischer Katalysator von 1:1,0 bis 1,5:0,01 bis 0,2 bei Rückflußtemperatur kondensiert werden. Dabei können als phenolischer Rohstoff alle zur Herstellung von PF-Harzen üblichen Verbindungen, wie Phenol einschließlich Phenol-Wasser-Mischungen, Cresole, Alkyl- und Alkenylphenole, Cashewnußschalenöl sowie Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß werden als Alkylierungsmittel Doppelbindungen enthaltende Öle, wie die natürlichen Öle Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl und/oder analoge Syntheseprodukte mit einer Jodzahl von 50 bis 350 und/oder partiell bromierte, Doppelbindungen enthaltende Öle verwendet. Derartige partiell bromierten Öle stellen Umsetzungsprodukte von natürlichen Ölen, wie Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl und/oder analoger Syntheseprodukte mit einer Jodzahl von 50 bis 350 mit Brom im Gewichtsverhältnis Öl:Brom von 25:1 bis 1:1, vorzugsweise 12:1 dar und können so günstig eingesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß die Umsetzung des phenolischen Rohstoffes mit dem Doppelbindungen enthaltenden Öl, die auch als Adduktbildung bezeichnet wird, im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS-ALKYLIERUNG unter Verwendung eines sulfonierten PF-Novolaks als Katalysator durchgeführt werden kann. Dieser Katalysator übertrifft dabei die Effektivität der bisher üblichen und bekannten Alkylierungskatalysatoren, ohne daß zusätzlich ein saurer Katalysator eingesetzt werden muß. Es hat sich als vorteilhaft für die schnelle und gezielte Durchführung der Alkylierungsreaktion erwiesen, einen sulfonierten PF-Novolak mit einer mittleren Molmasse von 500 bis 1000 g/mol, vorzugsweise 650 g/mol, hergestellt durch Umsetzung eines PF-Novolaks entsprechender Molmasse mit Schwefelsäure, einzusetzen. Dabei verfährt man derart, daß ein PF-Novolak im Reaktionsapparat vorgelegt und mit Schwefelsäure sulfoniert wird, worauf sofort die Zugabe des phenolischen Rohstoffes und des Doppelbindungen enthaltenden Öls erfolgt und die Alkylierungsreaktion durchgeführt wird. Durch den Einsatz des sulfonierten PF-Novolaks in einer Größenordnung von 0,1 bis 5,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile phenolischer Rohstoff wird die Alkylierungstemperatur bei unveränderter oder sogar reduzierter Reaktionszeit von mindestens 393 K bei bekannten Verfahren auf 308 bis 363 K abgesenkt. Die große Effektivität des gefundenen Katalysators sulfonierter PF-Novolak läßt sich durch seine hohe Acidität erklären. Der entsprechend bekannten technischen Lösungen angewendete Alkylierungskatalysator konzentrierte Schwefelsäure reagiert mit dem phenolischen Rohstoff schnell und quantitativ unter Bildung einer Phenolsulfonsäure. Diese Phenolsulfonsäure, die dann der eigentliche Katalysator ist, besitzt gegenüber dem erfindungsgemäßen sulfonierten PF-Novolak jedoch eine geringere Acidität.

Nach beendeter Alkylierung wird ohne Zwischenkühlung, soweit erforderlich, der Formaldehyd und ein basischer Katalysator in einem Molverhältnis phenolischer Rohstoff:Formaldehyd:basischer Katalysator von 1:1,0 bis 1,5:0,01 bis 0,2 zugegeben und bei Rückflußtemperatur von z. B. 353 bis 378 K kondensiert.

Der Formaldehyd kann als wäßrige Lösung des Formaldehyds oder als Paraformaldehyd verwendet werden.



Als basischer Katalysator können die zur PF-Harzherstellung bekannten Katalysatoren Ammoniak, Hexamethylentetramin, Triethylamin u. ä. eingesetzt werden. Die Polykondensationsphase des erfindungsgemäßen Verfahrens läuft sich sowohl unter Normaldruck, als auch unter Anwendung eines verminderten Druckes durchführen. Die nach bekannter destillativer Entwässerung hergestellten ölmodifizierten PF-Harze werden in üblichen aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und/oder Butanol bzw. in Gemischen aus aliphatischen Alkoholen und anderen Lösemitteln, wie z. B. ein Gemisch aus Methanol/Toluol gelöst und abgekühlt. Es hat sich als günstig für das Eigenschaftsbild der ölmodifizierten PF-Harze erwiesen, daß dem ölmodifizierten PF-Harz vor, während oder vorzugsweise nach der zweiten Verfahrensstufe als weitere Modifizierungskomponenten Trisärylphosphate und/oder Alkylärylphosphate und/oder niedermolekulare PF-Harze und/oder Aminoharze in einem Gewichtsverhältnis ölmodifiziertes PF-Harz: Modifizierungskomponenten von 100:5 bis 50 zugegeben werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ölmodifizierten PF-Harze werden zur Imprägnierung von flächigen Trägermaterialien, insbesondere von Cellulosegeweben und -papieren verwendet. Auf dieser Grundlage hergestellte Leiterplatten-Basismaterialien zeichnen sich neben gutem Stanzverhalten bei Raumtemperatur, Schwerbrennbarkeit Stufe VO nach UL 94-Test und guten dielektrischen Eigenschaften durch eine hohe Dimensionsstabilität aus. Es war nicht zu erwarten, daß das erfindungsgemäße Verfahren durch Verwendung eines reaktiven Alkylierungskatalysators einerseits eine erhebliche Verbesserung der Verfahrensökonomie im Vergleich zu den bekannten Verfahren bewirkt und andererseits den Einsatz wasserhaltiger phenolischer Rohstoffe, wie z. B. Phenol-Wasser-Mischungen bei Verwendung partiell bromierter Öle gestattet. Die Verbesserung der Verfahrensökonomie ist darin zu sehen, daß die Alkylierungstemperatur gegenüber bekannten Verfahren um mindestens 30 K abgesenkt werden kann, ohne die Reaktionszeit zu verlängern, wodurch zusätzliche Kühlstufen entfallen.

Wird entsprechend den bekannten Alkylierungsverfahren wasserhaltiges Phenol mit bromierten trocknenden Ölen umgesetzt, so kommt es unter diesen Reaktionsbedingungen zur Bildung von Bromwasserstoffsäure. Überraschenderweise treten Nebenreaktionen bei tieferen Reaktionstemperaturen, die durch den erfindungsgemäßen Alkylierungskatalysator ermöglicht werden, nicht ein. So können auch bei Verwendung des gegenüber anderen phenolischen Rohstoffen billigeren Reinphenol hochwertige ölmodifizierte PF-Harze und somit auch Lamine mit hohem Eigenschaftsniveau erhalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren soll an Hand der Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

103 kg technisches Phenol (Wassergehalt 12,7 %), 89 kg Cardanol, 27 kg partiell bromiertes Leinöl (Bromgehalt 20 %) und 1 kg eines sulfonierten PF-Novolakes (mittlere Molmasse 763 g/mol) werden 30 min bei 350 K verrührt. Das erhaltene Addukt weist nach der Alkylierungsreaktion einen Gehalt an freiem Phenol von 36 %, einen Trübungspunkt mit Wasser von 8,4 ml und eine positive Klarbrennprobe auf. Danach werden 115 kg Formalin (37 %ig) sowie 9,2 kg wäßrige Ammoniaklösung (25 %ig) zugesetzt. Nach 40 min Kondensationszeit unter Rückfluß werden 75 kg Tricresylphosphat zugegeben. Das Reaktionswasser wird unter Vakuum abdestilliert und das Festharz in Methanol/Toluol gelöst. Die Harzlösung weist folgende Kennwerte auf:

B-Zeit (423 K):	8,5 min
Festkörpergehalt:	65,0 %
Viskosität bei 293 K:	350 mPa · s
Gehalt an freiem Phenol:	11,5 %
Gehalt an freiem Formaldehyd:	0,1 %

Zur Herstellung von Schichtpreßstoffen wird ein Baumwollgewebe imprägniert. Das auf dieser Basis hergestellte Laminat weist folgende Eigenschaften auf:

Stanzverhalten bei Raumtemperatur:	1,9 (n. DIN 40 802)
UL 94:	40 s/VO
OJ:	31 %
Wasseraufnahme:	37 mg (n. DIN 40 802)
Kantenkorrosion:	A/B 1,4
Dielektrischer Verlustfaktor:	0,048
Wölbung nach 30 min 393 K:	0,9 mm
Elementarzusammensetzung:	1,0 % Br
	1,1 % P
	0,5 % N

Beispiel 2

583 g eines PF-Novolaks (mittlere Molmasse 568 g/mol) werden in einem Vormischgefäß aufgeschmolzen und mit 503 g konz. Schwefelsäure 15 min bei 353 K verrührt. Der nunmehr sulfonierte PF-Novolak wird dem Reaktionsapparat zugeführt und es werden 142 kg 87 %iges wäßriges Phenol und 30 kg bromiertes Tungöl (Bromgehalt 12 %) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 333 K aufgeheizt und 45 min bei dieser Reaktionstemperatur belassen. Das erhaltene Addukt weist einen Gehalt an freiem Phenol von 38,2 %, einen Trübungspunkt mit Wasser von 7,5 ml und eine positive Klarbrennprobe auf. Danach erfolgt die Zugabe von 105 kg Formalin (37 %ig) und 8,8 kg 25 %iger wäßriger Ammoniaklösung. Es wird auf 373 K aufgeheizt und 35 min bei dieser Temperatur kondensiert. Anschließend erfolgt die Zugabe von 75 kg Dicresyl-phenyl-phosphat, worauf sofort die Abdestillation des Wassers aus dem Reaktionsansatz begonnen wird, wobei zunehmend Vakuum angelegt wird. Das Festharz wird in einem Gemisch aus Methanol, Toluol und Butanol gelöst. Bei der aufgeführten Ansatzgröße dauert die gesamte Verfahrensführung 3 h. Die erhaltene Harzlösung hat folgende Parameter:

B-Zeit (423 K):	8,5 min
Festkörpergehalt:	62,0 %
Viskosität bei 293 K:	248 mPa · s
Gehalt an freiem Phenol:	10,1 %
Gehalt an freiem Formaldehyd:	1,0 %

und ist zur Herstellung von Elektroisolierschichtpreßstoffen der FR 2-VO-Qualität geeignet.

