



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 226 420 A1

4(51) H 01 B 19/02
B 32 B 23/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 B / 265 821 7

(22) 31.07.84

(44) 21.08.85

(71) VEB Sprela-Werke Spremberg, BT Plasta Erkner, 1250 Erkner, Berliner Straße 3–8, DD

(72) Döhring, Dieter, Dipl.-Chem.; Hitzer, Hannelore, Dr. rer. nat.; Goetzky, Peter, Dr. rer. nat.; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Moebes, Wolfgang, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Elektroisolier-Schichtpreßstoffen

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Elektroisolier-Schichtpreßstoffen mit hoher Flammwidrigkeit, die vorrangig in der Elektrotechnik und Elektronik aus Trägermaterial für gedruckte Schaltungen eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist die Herstellung qualitativ hochwertiger Elektroisolier-Schichtpreßstoffe, die alle geforderten Normkennwerte erfüllen. Aufgabe der Erfindung ist der Einsatz von rotem Phosphor als Flammenschutzmittel, wobei bestehende Benetzungsprobleme zu überwinden sind. Erfahrungsgemäß erfolgt das Imprägnieren von cellulosehaltigen Trägermaterialien mit einer PF-Harz-Emulsion, bestehend aus 60–65 % Festharz und 40–35 % eines Lösemittelgemisches aus Wasser und Methanol oder Ethanol im Verhältnis von 20–35:80–65, wobei der PF-Harz-Emulsion vor der Imprägnierung 0,5–10 % roter Phosphor, bezogen auf das Festharz, zugemischt werden.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Elektroisolier-Schichtpreßstoffen wobei flächige cellulosehaltige Trägermaterialien mit niedermolekularen Phenolharzen und/oder aminoharzmodifizierten Phenolharzen und/oder ölmodifizierten Phenolharzen und/oder Weichmachern imprägniert und anschließend unter Vorkondensation des Harzes getrocknet, geschichtet und unter Druck und Hitze verpreßt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum Imprägnieren der cellulosehaltigen Trägermaterialien eine PF-Harz-Emulsion, bestehend aus 60–65 % Festharz und 40–35 % eines Lösemittelgemisches aus Wasser und Methanol oder Ethanol, welches ein Verhältnis von 20–35:80–65, vorzugsweise von 25:75 aufweist, eingesetzt wird, wobei der PF-Harz-Emulsion 10–60 min vor der Imprägnierung 0,5–10 %, vorzugsweise 2–5 % roter Phosphor, bezogen auf das Festharz, zugemischt werden.
2. Anspruch nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als ölmodifiziertes Phenolharz ein Resol auf der Basis eines partiell bromierten Öles eingesetzt wird.
3. Anspruch nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß roter Phosphor im Vorimprägnierharz und/oder im Deckharz zugegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Elektroisolier-Schichtpreßstoffen mit hoher Flammwidrigkeit. Sie sind einsetzbar in der Elektrotechnik und Elektronik als Trägermaterial für gedruckte Schaltungen oder als konstruktiv einsetzbarer Isolierstoff. Die erzielbare Flammwidrigkeit entspricht der Stufe VO nach dem UL 94-Test. Der Sauerstoffindex der Materialien beträgt mindestens 34 %, es können jedoch Schichtpreßstoffe mit einem Sauerstoffindex bis 52 % erhalten werden. Gleichzeitig werden alle die für den jeweiligen Verwendungszweck in Normblättern festgelegten Eigenschaftskennwerte erfüllt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Phenolharzen und deren Verarbeitung zu Schichtpreßstoffen sind seit langem bekannt. Flächige Trägermaterialien wie z. B. Natroncellulosepapier oder Baumwollgewebe werden mit einer wärmehärtbaren Phenolharzlösung getränkt, bei höheren Temperaturen getrocknet und nach Aufeinanderlegen einer bestimmten Lagenzahl bei hoher Temperatur verpreßt. Zur Erreichung des geforderten Kennwertbildes der Schichtpreßstoffe kann die Imprägnierung in zwei bzw. einer Stufe erfolgen. Bei zweistufiger Imprägnierung wird zunächst mit einem niedermolekularen, oft wasserverdünnbaren Resol und/oder einem Melaminharz, welches Flammenschutzmittel enthalten kann, vorimprägniert. Anschließend erfolgt das Imprägnieren mit einem höhermolekularen, oft ölmodifizierten Phenolharz, dem wiederum Flammenschutzmittel beigemischt sein können. In den letzten Jahren sind die Anforderungen an das Eigenschaftsniveau der Schichtpreßstoffe sprunghaft gestiegen. Von den Anwendern elektrischer Geräte wird eine hohe Zuverlässigkeit und Konstanz der wichtigen Kennwerte während der Gebrauchsdauer gefordert. Für viele Einsatzgebiete, z. B. für Fernsehgeräte, und andere elektronische Konsumgüter sowie für Großrechner werden aus Sicherheitsgründen Schichtpreßstoffe mit zunehmend höherer Flammwidrigkeit gefordert.

Auf hochwertige Qualitäten für Elektroisolier-Schichtpreßstoffe wird häufig die Klassifikation nach der Prüfvorschrift 94 der Underwriter's Laboratories (USA) angewendet. Hier wird gegenwärtig in der Regel die Stufe V1, jedoch zunehmend auch die höchste Stufe VO gefordert. Von Interesse zur Einschätzung der Brennbarkeit ist auch die Bestimmung des Sauerstoffindex. Hochflammwidrige Materialien weisen Meßwerte über 31 % auf. Zur Erreichung derartig hoher Kennwerte gibt es eine Reihe bekannter Lösungswege, die Halogenverbindungen, bevorzugt Bromarylverbindungen, Phosphorverbindungen, wie z. B. Arylphosphate sowie Stickstoffverbindungen, wie Aminoharze, anwenden. Der Einsatz von rotem Phosphor als Flammenschutzmittel für Polymere ist bekannt, vgl. z. B. E. N. Peters „Red Phosphorus as a Flame Retardant“, in: Flamm Retardancy of Polymeric Materials, Band V (Herausgeber W. C. Kuryla und A. I. Papa, Marcel Dekker-Verlag New York 1979). Beim Einsatz in Harzlösungen, wie z. B. die zur Imprägnierung eingesetzten Phenolharze, treten jedoch große Probleme auf. Infolge der vom roten Phosphor bekannten schlechten Benetzbarkeit sind Suspensionen von rotem Phosphor in Phenolharz-Lösungen instabil; der Phosphor setzt sich teilweise ab, teils schwimmt er auf der Oberfläche der Lösung. Die FR-PS 23.582.271 (B 32 B 23/08, 12. 7. 76/10. 2. 1978) ist als Versuch zu werten, diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem die Phosphorpartikel mit einem Überzug aus organischen Polymeren versehen werden. Das ist jedoch ein sehr aufwendiger Prozeß. Die Vorteile des roten Phosphors – geringe Beeinflussung der Härtingsprozesse und der Eigenschaftsparameter – sind nur mit einer erheblichen Kostensteigerung zu erhalten, so daß in der Praxis der rote Phosphor bisher weder in Elektroisolier-Schichtpreßstoffen noch in dekorativen Schichtpreßstoffen eingesetzt wurde.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Elektroisolier-Schichtpreßstoffen auf der Basis flächiger cellulosehaltiger Trägermaterialien und modifizierten Phenolharzen zu entwickeln, die eine hohe Flammwidrigkeit aufweisen und gleichzeitig alle geforderten Normkennwerte erfüllen.

Das Verfahren soll einfach und im Rahmen der vorhandenen Anlagen zur Herstellung von Schichtpreßstoffen realisierbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, die beim Einsatz von rotem Phosphor bestehenden Benetzungsprobleme

– das Aufschwimmen und Absinken des Phosphors in der Imprägnierlösung und die daraus resultierende Notwendigkeit einer Umhüllung

zu überwinden und damit die Vorteile des kostengünstigen, inerten Flammenschutzmittels ohne nachteilige Nebenwirkungen wirksam zu machen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein cellulosehaltiges Trägermaterial, wie z. B. Cellulosepapier oder Baumwollgewebe mit Lösungen oder Emulsionen von modifizierten Phenolharzen, in denen roter Phosphor suspendiert ist, imprägniert werden, wobei als Lösungsmittel Gemische von einerseits Wasser, andererseits Methanol und/oder Ethanol in einem bestimmten Verhältnis angewendet werden. Das imprägnierte Trägermaterial wird getrocknet, wobei eine Vorkondensation des Harzes eintritt, zugeschnitten, und eine entsprechend der gewünschten Dicke gewählte Anzahl Bögen übereinander gestapelt, worauf das Preßpaket unter Hitze und Druck zum Schichtpreßstoff ausgehärtet wird. Als Phenolharze werden die für die Elektroisolier-Schichtpreßstoffherstellung in der Praxis üblichen Resole oder Mischungen mehrerer Harze eingesetzt. Geeignet sind Magnesiumoxidresole, aminoharzmodifizierte Resole und ölmodifizierte Resole. In einer besonderen Ausführungsform werden Ölladukt-Resole eingesetzt, die durch Umsetzung von ungesättigten pflanzlichen Ölen (z. B. von Holzöl) mit Brom, Adduktbildung

mit Phenolen und anschließende Kondensation mit Formaldehyd hergestellt werden. Den Imprägniermischungen können weitere bekannte Modifizierungsmittel wie Arylphosphate (z. B. Tricresylphosphat), weiter synthetische Flexibilisatoren (z. B. Polyvinylbutyral, Acrylnitril-Butadien-Copolymere) zugesetzt werden. Die vorstehend beschriebenen Harze sind entweder in Alkoholen oder Wasser gelöst, die Mischung ist eine Lösung, die 60–65 % Festkörper aufweist. Überraschend wurde gefunden, daß Phosphor-Harz-Suspensionen mit hoher Standzeit erhalten werden, wenn man der Harzlösung vor der Zugabe des Phosphors soviel Wasser zusetzt, bis der Punkt der ersten Trübung eintritt. Das entspricht in Abhängigkeit von den weiteren Zusätzen einem Verhältnis von Wasser zu Alkohol von etwa 25:75. Lösungen mit einem Verhältnis von 20:80 und Emulsionen mit einem Verhältnis von 35:65 des Wassers zum Alkohol haben ebenfalls noch eine ausreichende Standzeit der Suspension; außerhalb dieser Mischungsverhältnisse kommt es jedoch zum gleichzeitigen Absetzen und Ausschwimmen des roten Phosphors. Die wasserhaltige Emulsion zeigt ein optimales Benetzungsverhalten, so daß 10–60 min vor dem Imprägnieren der rote Phosphor zugemischt werden kann. Die so erhaltene Suspension ermöglicht, in einem Arbeitsgang ein gleichmäßig imprägniertes Prepregmaterial herzustellen, das beim Verpressen unter den üblichen Bedingungen (150–165 °C, 6–8 MPa) hochwertige Schichtpreßstoffe ergibt. Es ist jedoch auch möglich, die Imprägnierung zweistufig durchzuführen, d. h. in einem ersten Arbeitsgang auf die Trägermaterialien ein Vorimprägnierharz (15 bis 30 % des aufzubringenden Harzes) und in einem zweiten Arbeitsgang ein Deckharz aufzubringen. In diesem Fall wird der Phosphor vorzugsweise dem Vorimprägnierharz zugesetzt, kann aber auch mit der Decklackierung aufgebracht werden. Die Menge des roten Phosphors kann je nach der gewünschten Flammwidrigkeit von 0,5–10 %, bezogen auf Festharz, gewählt werden, wobei die derzeit geforderten Werte der Flammwidrigkeit VO mit Zusätzen von 3–5 % erreicht werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Mischaggregat werden nacheinander die folgenden Komponenten verrührt:

- 380 kg Harzlösung, hergestellt aus 188 kg Phenol, 172,4 kg 37%ig Formalin, 0,6 kg Magnesiumoxid und 19 kg Melamin (B-Zeit 6 min, Festkörpergehalt 47 %)
- 1000 kg Harzlösung, hergestellt aus 490 kg Cresol (m/p-Gemisch), 140 kg Holzöl, 40 kg 25%ig Ammoniak und 380 kg 37%ig Formalin. Wasser nach Kondensation durch Azeotropdestillation mit Butanol entfernt. (B-Zeit 14 min; Festkörpergehalt 65 %)
- 50 kg Wasser
- 70 kg roter Phosphor
- 200 kg Tricresylphosphat

Die Mischung wird innerhalb von 30 min in die Imprägnierwanne einer Lackiermaschine gepumpt. Aus Baumwollinterspapier mit einem Flächengewicht von 145 g/m² wird ein Prepregmaterial mit 117 % Harzauftrag hergestellt. Fünf Lagen des Prepregmaterials werden als Füllbögen verwendet und mit härter eingestellten Deck- und Sperrbögen, die keinen Phosphor enthalten, und einer klebstoffkaschierten Kupferfolie 30 min bei 150 °C und 8 MPa zu einem Schichtpreßstoff verpreßt. Dabei wird ein Elektroisolier-Schichtpreßstoff mit folgendem Eigenschaftsbild erhalten:

Flammwidrigkeit:	Sauerstoffindex 35 % Test nach UL 94 VO (10 s)
Wasseraufnahme:	27 mg (nach 1 d, 23 °C)
dielektr. Verlustfaktor:	0,035 (1 MHz, 23 °C)
Lötbadbeständigkeit:	55 s (260 °C)
Stanzbarkeit:	1,9 (kaltstanzbar)
Oberflächenwiderstand:	$2 \cdot 10^{11}$ Ohm · cm
spezif. Durchgangswiderstand:	$7,8 \cdot 10^{13}$ Ohm
elektrolyt. Kantenkorrosion:	AB 1,4

Beispiel 2

Die folgenden Komponenten werden zu einer Emulsion vermischt:

- 1000 kg Harzlösung
Ein Umsetzungsprodukt aus 125 kg Holzöl und 12,5 kg Brom, wird in Gegenwart von 5 kg 50%ig Schwefelsäure mit 450 kg Cresol, anschließend mit 350 kg 37%ig Formalin und 45 kg Ammoniak zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Wassers durch Vakuumdestillation wird in Methanol gelöst.
(B-Zeit 9 min, Festkörpergehalt 65 %)
- 150 kg Tricresylphosphat
- 400 kg Harzlösung II
188 kg Phenol, 178 kg 37%ig Formalin und 0,6 kg Magnesiumoxid werden 30 min bei Siedetemperatur kondensiert (B-Zeit 5 min, Festkörpergehalt 60 %)
- 40 kg Wasser

In diese Emulsion werden 30 kg roter Phosphor eingerührt. Innerhalb 60 min wird die Suspension in die Lackiermaschine überführt und mit der Imprägnierung von Baumwollgewebe (60 g/m² Flächengewicht) begonnen. Der Harzauftrag wird auf 120 % eingestellt. 30 Lagen des Prepregmaterials werden 45 min 160 °C und 6 MPa zu einem Elektroisolier-Schichtpreßstoff mit den nachfolgenden Eigenschaften verpreßt:

Flammwidrigkeit:	Sauerstoffindex 36 % Test nach UL 94 VO (15 s)
Wasseraufnahme:	0,6 % (nach 1 d, 23 °C)
Oberflächenwiderstand:	$8 \cdot 10^{10}$ Ohm · cm
spezif. Durchgangswiderstand:	10^{13} Ohm