



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

273 099

(21) PV 017-89.0
(22) Prihlásené 02 01 89

(40) Zverejnené 12 07 90
(45) Vydané 30 03 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5
H 01 B 3/40

(75) Autor vynálezu KOVÁČIKOVÁ MAGDALÉNA ing.,
BENKO PAVOL ing., BRATISLAVA

(54) Samozhášavý elektroizolačný prepreg

(57) Vrstvený elektroizolačný materiál so zvýšenou teplotnou odolnosťou a zlepšenou rovinnosťou po tepelnom namáhaní, vhodný na využitie pri výrobe dosiek pre plošné spoje a iných elektroizolačných laminátov. Prepreg je vytvorený z výstužnej zložky, pozostávajúcej zo sklenej tkaniny z priamolubrikovaných sklenených vlákien alebo zo sklenej tkaniny s termochemickou úpravou, s plošnou hmotnosťou 40 až 350 g/m² a živичného spojiva tohto zloženia; 30 až 70 hmotnostných percent brómepoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,15 až 0,40 g/mol/100 g a 15 až 50 hmotnostných percent brómu, 0,1 až 4 hmotnostné percentá 4,4'-diamínodifenylmetánu, 1 až 15 hmotnostných percent 4,4'-diamínodifenyldisulfónu, prípadne 0,5 až 40 hmotnostných percent polyaminového tvrdiva, 15 až 50 hmotnostných percent acetónu alebo metyletylektónu a 1 až 25 hmotnostných percent xylénu. Živичné spojivo môže obsahovať prípadne aj 5 až 40 hmotnostných percent epoxiakrylátovej živice a 0,05 až 2,0 hmotnostných percent peroxidického iniciátora zosietenia alebo 10 až 40 hmotnostných percent nebrómovanej nízkomolekulovej epoxidovej živice. Vysušený prepreg obsahuje 20 až 85 hmotnostných percent sušiny živичného spojiva, vzťahnutej na výstužnú zložku.

Vynález sa týka samozhášavého elektroizolačného prepregu, vhodného pre elektrotechnické lamináty. Účelom riešenia je zlepšenie spracovateľských a elektroizolačných vlastností prepregu najmä z hľadiska jeho uplatnenia pri výrobe plátovaných laminátov, určených pre jedno a viacvrstvové dosky s plošnými spojmi.

Pri výrobe dvojvrstvových dosiek s plošnými spojmi sa v súčasnosti v čoraz väčšej miere na konečnú úpravu povrchu používa kovový rezist cín - olovo /spájka/. Na jeho nanášanie a pretavovanie existuje niekoľko postupov, z ktorých najbežnejšie je elektrolytické vylučovanie povlaku cín - olovo, s následným pretavením spájky v horúcom oleji alebo pomocou infražiaričov, ďalej technológia HAL, t. j. nanášanie povlaku cín - olovo ponorením do roztavenej spájky a vyrovnanie nanosenej vrstvy pomocou horúceho vzduchu. Uvedené postupy kladú zvýšené nároky na odolnosť základných plátovaných laminátov voči náhlým zmenám teploty. Väčšina v súčasnosti vyrábaných plátovaných materiálov, najmä epoxidových s dikyándiaminovým tvrdivom, nevyhovuje v plnej miere požiadavkám uvedených moderných technológií. Prepregy a plátované lamináty pripravené zo spojiva na báze diánových epoxidových živíc s tvrdivom 4,4'-diaminodifenylmetán v porovnaní s tvrdivom dikyándiamid vykazujú síce zvýšenú teplotnú stálosť a odolnosť voči vzdušnej vlhkosti, avšak z dôvodu kratšej životnosti spojiva sa vyrábajú len v obmedzenej miere.

Opísané nevýhody doterajšieho stavu odstraňuje riešenie podľa vynálezu, ktorého podstatu spočíva v tom, že výstužnú zložku prepregu tvorí sklená tkanina z priamolubrikovaných sklenených vlákien alebo sklená tkanina s termochemickou úpravou, s plošnou hmotnosťou 40 až 350 g/m² a takto vytvorená výstužná zložka je impregnovaná živičným spojivom. Impregnačný roztok živičného spojiva pozostáva z 30 až 70 hmotnostných percent brómepoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,15 až 0,40 g/mol/100 g a 15 až 50 hmotnostných percent brómu. Brómepoxidová živica môže byť modifikovaná 5 až 40 hmotnostnými percentami epoxiakrylátovej živice, prípadne živičné spojivo môže obsahovať okrem určeného množstva brómepoxidovej živice aj 10 až 40 hmotnostných percent nebrómovanej nízkomolekulárnej epoxidovej živice. Vytvrdzovaciu zložku živičného spojiva tvorí 0,1 až 4 hmotnostných percent 4,4'-diaminodifenylmetánu, prípadne 0,5 až 40 hmotnostných percent polyaminového tvrdiva, 15 až 50 hmotnostných percent acetónu alebo metyletylketónu a 1 až 25 hmotnostných percent xylénu. Vysušený prepreg obsahuje 20 až 85 hmotnostných percent sušiny živičného spojiva, vzťahnutej na výstužnú zložku.

Po impregnovaní sklenej tkaniny živičným roztokom sa odparenie rozpúšťadiel a predtvrdenie prepregu uskutoční pri teplotách 80 až 200 °C, výhodne 120 až 170 °C. Doba predtvrdenia závisí od požadovaného stupňa vysušenia. Výtok živičného spojiva pri lisovaní skúšobnej dosky môže byť v rozsahu 0 až 40 %; celkový obsah živičného spojiva vo vysušenom prepregu 20 až 85 hmotnostných percent, výhodne 40 až 60 hmotnostných percent. Prepregy s vyšším obsahom živičného spojiva /50 až 85 hmotnostných percent/ možno použiť ako lepiace listy pri zlisovávaní dosiek s vyleptanými spojmi na prípravu viacvrstvových dosiek. Pri výrobe neplátovaných alebo plátovaných laminátov s kovovými fóliami je výhodné zlisovať prepregy s obsahom 20 až 45 hmotnostných percent spojiva, pri teplote 120 až 220 °C a tlaku 1,5 až 10 MPa. Pre výrobu plátovaných materiálov je možné prepregy zlisovať s elektrolytickou Cu-fóliou hrúbky 5 až 9 μm na kovovom nosiči hrúbky 30 až 70 μm, alebo s Cu-fóliami hrúbky 12 až 200 μm bez nosiča, priložených z jednej alebo oboch strán navrstveného paketu prepregov.

Výhody nového typu prepregov podľa vynálezu spočívajú najmä v predĺžení životnosti spojiva vplyvom úplnej alebo čiastočnej náhrady tvrdiva 4,4'-diaminodifenylmetánu menej reaktívnym 4,4'-diaminodifenylnsulfónom alebo polyaminovými tvrdivami, pripravenými syntézou bismaleinimidov s aromatickými diaminmi. Zmena tvrdiva má tiež za následok zvýšenú odolnosť voči náhlým zmenám teploty /25 °C až 280 °C/ aplikovaným pri technológii HAL a v zmenšení prehnutia a skrútenia dosiek po tepelnom namáhaní /t. j. zvýšenie tvarovej stálosti prepregu/. Laminát pripravený z týchto prepregov sa ďalej vyznačuje veľmi

dobrou odolnosťou proti pôsobeniu vodnej pary pri pretlaku 20 kPa /skúška "measling" podľa IEC 249-1/84/. Uvedené vlastnosti laminátu umožňujú jeho využitie aj pri technológii povrchovej montáže súčiastok. Ďalšie výhody samozhášavého prepregu podľa vynálezu vyplývajú z použitia epoxyakrylátovej živice. Epoxyakrylátová vrstva zaručuje lepšie priľnutie súčiastok pri povrchovej montáži a tým aj menšiu poruchovosť finálnych výrobkov. Výhody použitia nízkomolekulovej nehalogenovanej epoxidovej živice sa prejavujú najmä v podstatnom zlepšení niektorých vlastností samozhášavých laminátov. Tieto lamináty sa vyznačujú vysokým bodom skelného prechodu 160 až 180 °C a malými zmenami rovinnosti a rozmerovej stability aj po tepelnom namáhaní. Samozhášavé prepregy podľa vynálezu sú dobre skladovateľné pri normálnych podmienkach, ich fyzikálne a elektroizolačné vlastnosti sa nemenia ani po 18 až 250 dňovom uložení pri 23 °C a 50 % relatívnej vlhkosti bez prítomnosti svetla, resp. iných katalytických vplyvov.

Riešenie podľa vynálezu je ďalej dokumentované niekoľkými príkladmi konkrétneho vyhotovenia podľa vynálezu.

Príklad 1

Do nádoby, opatrenej miešadlom a spätným chladičom sa navážia 144 kg 80 %-ného roztoku brómepoxidovej živice v acetóne alebo metyletylketóne s obsahom epoxidových skupín 0,22 g/mol/100 g a 20 % brómu v sušine. Zvlášť sa rozpustí 8,1 kg 4,4'-diaminodifenylmetánu a 4,6 kg 4,4'-diaminodifenyľsulfónu v acetóne a po rozpustení sa pridá k epoxidovej živici. Zmes sa rozriedi prídavkom 64 kg acetónu a 36 kg xylénu. Po dôkladnom rozmiešaní, najmenej 60 minút pri izbovej teplote sa získa roztok spojiva s obsahom sušiny 50 % a časom želatinácie 7 až 9 minút pri teplote 170 °C. Roztokom sa impregnuje sklená tkanina s aminosilánovou úpravou a suší sa pri teplote 140 až 180 °C tak, aby obsah vysušeného spojiva v prepregu bol 38 až 42 % a výtok spojiva pri lisovaní skúšobnej dosky /5 min pri teplote 165 °C a tlaku 5 MPa/ 15 až 24 %.

Získané prepregy sa navrstvia na seba v počte potrebnom pre požadovanú hrúbku a z jednej alebo z oboch strán paketu sa na ne uloží elektrolytická fólia s upraveným povrchom. Pakety sa vložia do lisu medzi plechy z nehrdzavejúcej ocele, kde sa lisujú pri teplote 170 °C a tlaku 7 MPa počas 120 minút. V prípade, že sa lisujú jednostranne plátované lamináty sa na neplátovanej strane použije separačná fólia.

Pripravené plátované lamináty majú výborné elektrické a mechanické vlastnosti, sú samozhášavé v podmienkach horizontálnej aj vertikálnej plameňovej skúšky, nízkonasikaivé. Teplotná odolnosť v spájkovacom kúpeli pri 270 °C je viac ako 60 s a laminát vyhovuje pri skúške odolnosti proti pôsobeniu vodnej pary pri pretlaku 20 kPa podľa IEC 249-1.

Lamináty sú vhodné aj na prípravu dvojvrstvových dosiek plošných spojov technológiou HAL, pri ktorej sa doska s plošnými spojmi ponára do roztavenej spájky pri 240 až 245 °C a nanosená vrstva spájky sa vyrovnáva pomocou horúceho tlakového vzduchu.

Príklad 2

Do zásobníka s miešadlom sa nadávkuje 12 kg metyletylketónu, pridá sa 6 kg 4,4'-diaminodifenyľsulfónu. 5,7 kg 4,4'-diaminodifenyľmetánu sa rozpustí v 6 kg metyletylketóne a pridá sa do zásobníka. Potom sa primieša 116 kg 80 %-ného roztoku brómepoxidovej živice v metyletylketóne alebo acetóne. Nakoniec sa pridá 20 kg xylénu a mieša sa 120 minút pri izbovej teplote. Získaný roztok má sušinu 60 až 65 %, viskozitu 50 až 100 mPas a je skladovateľný pri teplote 25 °C počas 30 dní.

Získaným spojivom sa impregnuje sklená tkanina s plošnou hmotnosťou 80 g/m², upravená epoxysilánom na obsah vysušeného živičného spojiva 60 %. Impregnovaná sklená tkanina sa vedie cez tunelovú sušiareň pri teplote 100 až 170 °C takovou rýchlosťou, aby výtok spojiva pri lisovaní skúšobnej dosky /5 vrstiev 100 x 100 mm sa lisuje 5 minút pri 170 °C a tlaku 2,5 MPa/ bol 30 % ± 5 %. Obsah prchavých látok v prepregu / po 10 min pri 163 °C/ je 0,5 %, čas želatinácie vydroleného spojiva 120 až 220 s pri 170 °C, čas dodatočného horenia pri plameňovej vertikálnej skúške 2 až 3 s, dĺžka prehorenia 80 až 100 mm.

Takto pripravený prepreg sa môže použiť ako lepiaci list pri výrobe viacvrstvo-

vých dosák s plošnými spojmi na zlepovanie dosiek s vyleptanými motívmi. Lisovací režim je nasledovný: 10 až 15 minút pri teplote $170^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ a tlaku 0,1 až 0,3 MPa, potom 40 až 70 minút pri tej istej teplote a tlaku 1,5 až 2,5 MPa.

Príklad 3

V zásobníku sa rozpustí 11,5 kg 4,4'-diamínodifenylsulfónu v 40 kg acetónu, pridá sa 100 kg 80 %-ného roztoku brómepoxidovej živice v acetóne /s obsahom epoxidových skupín 0,23 g/mol/100 g/. Po dokonalej homogenizácii pomocou rýchlostáčavého miešadla sa pridá 0,8 kg BF_3 komplexu izolpropylamínu.

Získaným spojivom sa impregnuje sklená tkanina na báze priamolubrikovaných vlákien na obsah vysušeného spojiva 40 %. Získaný prepreg sa po navratvení lisuje 2 hodiny pri teplote 175°C a tlaku 8 MPa. Lamináty sa vyznačujú veľmi dobrými mechanickými vlastnosťami, napríklad pevnosť v ohybe 500 až 600 MPa, výbornou samozhášavosťou /trieda V-0 pri vertikálnej plameňovej skúške/. Bod skelného prechodu T_g je 135 až 140°C .

Príklad 4

Do reaktora, opatreného miešadlom a spätným chladičom sa naváži 120 kg bismaleinimidu, 4,4'-diamínodifenylmetánu, 135 kg 4,4'-diamínodifenylmetánu a 260 kg metyletylketónu. Obsah reaktora sa vyhreje na 78 až 80°C a nechá sa za stáleho miešania zreagovať počas 5 hodín. Po vychladnutí na izbovú teplotu k takto pripravenému cca 50 %-nému roztoku polyaminového tvrdiva sa pridá 1 200 kg brómepoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,25 g/mol/100 g a 20 % brómu, 15 kg 4,4'-diamínodifenylmetánu, 500 kg acetónu a 150 kg xylénu a mieša sa ešte 30 minút.

Získaným spojivom, ktoré sa podľa potreby môže riediť acetónom, metyletylketónom alebo xylénom, prípadne ich zmesou, sa impregnuje sklená tkanina vyrobená z priamolubrikovaného vlákna, kompatibilného a epoxidmi. Impregnovaná tkanina sa suší pri teplote 150 až 180°C a po vysušení sa získa prepreg s obsahom živičného spojiva 45 %, obsahom prchavých látok 0,2 až 0,7 % a výtokom 6 až 12 % /stanovený pri lisovaní skúšobnej dosky 10 minút pri 120°C a 5 MPa/.

Po navratvení 8 ks prepregu sa zlisovaním s Cu-fóliou hrúbky 35 μm pri tlaku 5 MPa a teplote: 30 minút pri 120°C + 30 minút pri 150°C + 120 minút pri 180°C získa jedno alebo obojstranne plátovaný laminát hrúbky 1,5 mm, vyznačujúci sa výbornou rovinnosťou dosák, rozmerovou stálosťou a teplotnou odolnosťou na spájke pri 280°C . Optimum fyzikálnych vlastností, najmä z hľadiska teplotnej odolnosti a odolnosti proti teplotným šokom potrebnej pre technologické spracovanie na zariadení HAL sa dosiahne po dotvrdení laminátov v sušiarňi počas 4 až 16 hodín pri teplote 180 až 220°C .

Príklad 5

Roztok spojiva sa pripraví zmiešaním 500 kg brómepoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,35 g/mol/100 g a 46 % brómu s 500 kg nízkomolekulárnej nehalogénovanej diánovej epoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,50 g/mol/100 g; ďalej sa pridá 266 kg 4,4'-diamínodifenylsulfónu a 550 kg metyletylketónu. Zmes sa zohrieva pod spätným chladičom 3 hodiny pri 80°C . Po ochladení na 25°C sa k roztoku pridá 5 kg 4,4'-diamínodifenylmetánu a 15 kg komplexu BF_3 s N-metylanilínom.

Pripraveným živičným roztokom sa impregnuje sklená tkanina plošnej hmotnosti 200 g/m^2 na gramatúru 340 až 350 g/m^2 . Z nasekaného prepregu sa po navratvení na saba v počte prepregov potrebných na požadovanú hrúbku vylisuje laminát spolu s medenou fóliou 18 μm . Laminát sa vyznačuje vysokým bodom skelného prechodu 160 až 180°C a malými zmenami rovinnosti a rozmerovej stálosti aj po tepelnom namáhaní.

Príklad 6

K 100 kg 50 %-ného roztoku polyaminového tvrdiva, pripraveného podľa príkladu 4 sa pridá 1 200 kg brómepoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,2 g/mol/100 g a 19 % brómu, 80 kg 4,4'-diamínodifenylmetánu, 250 kg metyletylketónu a 200 kg xylénu. Pripraveným spojivom sa impregnuje sklená tkanina s plošnou hmotnosťou 200 g/m^2 pre vnú-

torné vrstvy a so 105 g/m^2 pre vrstvy pod medenú fóliu. Na vylisovanie plátovaných laminátov hrúbky $1,5 \text{ mm}$ sa použije 7 vrstiev hrubých prepregov, 2 vrstvy tenkých a medená fólia s nánosom epoxidového adhezíva 10 až 15 g/m^2 na matnej strane. Lisovací režim je rovnaký ako v príklade 4. Vyrobený laminát je vhodný na dosky plošných spojov osazované technológiou povrchovej montáže.

Príklad 7

K 2 200 g nízkomolekulárnej brómovej epoxidovej živice na báze bisfenolu A s epoxidovým ekvivalentom $0,25 \text{ g/mol}$ /100 g živice sa pridá 340 g 4,4'-diaminodifenylsulfónu, 1 000 g metyletylketónu a reakčná zmes sa zahrieva pod spätným chladičom 2 hodiny pri teplote 80°C . Po ochladení na 25°C sa k roztoku oligoméru pridá 3 g 4,4'-diaminodifenylmetánu a 45 g komplexu BF_3 s N-metylanilínom rozpusteného v 200 g metyletylketónu.

Impregnáciou sklenej tkaniny s aminosilánovou povrchovou úpravou sa pripraví prepregy. Obsah a výtok živичného spojiva závisia od účelu ich použitia. Prepreg s obsahom spojiva 40 až 41 % a výtokom spojiva pri $165^\circ\text{C}/5 \text{ MPa}$ 20 až 23 % je vhodný na prípravu plátovaných sklolaminátov. Prepreg s obsahom spojiva 42 až 44 % a výtokom pri $165^\circ\text{C}/5 \text{ MPa}$ 8 až 12 % je vhodný na lepenie plochých kovových materiálov, kde sa vyžaduje ich izolácia a mechanické vystuženie, napríklad pri výrobe kotiev diskových elektromotorov. Prepreg s obsahom spojiva 60 % a výtokom pri $165^\circ\text{C}/1,5 \text{ MPa}$ 30 až 35 % je vhodný ako lepiaci list pri výrobe viacvrstvových plošných spojov.

Príklad 8

Impregnačný roztok, ktorý sa pripraví zmiešaním 895 g 80 %-ného acetónového roztoku brómovej epoxidovej živice s epoxidovým ekvivalentom $0,21$ až $0,23/100 \text{ g}$, 215 g 60 %-ného roztoku epoxiakrylátovej živice v styréne, 71 g 4,4'-diaminodifenylmetánu, 4,3 g dikumylperoxidu a 200 g acetónu sa použije na impregnáciu sklenej tkaniny plošnej hmotnosti 110 g/m^2 .

Prípravený prepreg je vhodný ako lepiaci list alebo na výrobu základného plátovaného laminátu, ktorý sa vyznačuje vysokou teplotnou odolnosťou, dobrými dielektrickými vlastnosťami, dobrou rovinnosťou a rozmerovou stabilitou najmä po náhlých zmenách teploty.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Samozhášavý elektroizolačný prepreg pre elektrotechnické lamináty s výstužnou zložkou zo sklenej tkaniny impregnovanej živичným spojivom na báze diánových epoxidových živíc s aromatickým diamínom ako tvrdívom, vyznačujúci sa tým, že je vytvorený z výstužnej zložky, pozostávajúcej zo sklenej tkaniny z priamolubrikovaných sklenených vlákien alebo zo sklenej tkaniny s termochemickou úpravou, s plošnou hmotnosťou 40 až 350 g/m^2 a živичného spojiva, pozostávajúceho z 30 až 70 hmotnostných percent brómepoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín $0,15$ až $0,40 \text{ g/mol}$ /100 g a 15 až 50 hmotnostných percent brómu, 0,1 až 4 hmotnostných percent 4,4'-diaminodifenylmetánu, 1 až 15 hmotnostných percent 4,4'-diaminodifenylsulfónu, prípadne z 0,5 až 40 hmotnostných percent polyaminového tvrdíva, z 15 až 50 hmotnostných percent acetónu alebo metyletylketónu a 1 až 25 hmotnostných percent xylénu, pričom vysušený prepreg obsahuje 20 až 85 hmotnostných percent sušiny živичného spojiva, vzťahnutej na výstužnú zložku.

2. Samozhášavý elektroizolačný prepreg podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že živíčné spojivo obsahuje 5 až 40 hmotnostných percent epoxyakrylátovej živice a 0,05 až 20 hmotnostných percent peroxidického iniciátora zosietenia.

3. Samozhášavý elektroizolačný prepreg podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že živíčné spojivo obsahuje 10 až 40 hmotnostných percent nebrómovanej nízkomolekulárnej epoxidovej živice.