

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 266 575 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 / 310 711 G	(22)	18.12.87	(44)	05.04.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Sprella-Werke Spremberg, Betriebsteil Plasta Erkner, Berliner Straße 3-8, Erkner, 1250, DD
(72)	Adamski, Rudolf, Dipl.-Chem.; Döhring, 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-Resolen für Leiterplatten-Basismaterial
------	--

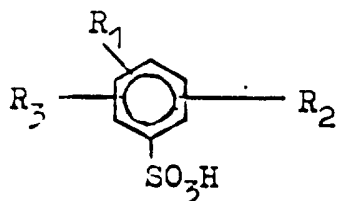
(55) Verfahren, Phenol, Formaldehyd, Säure, bromiertes Öl, Alkylierungsreaktion, basischer Katalysator, Resol, Leiterplatten-Basismaterial

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Resolen für Leiterplatten-Basismaterial, die vorzugsweise zu qualitativ hochwertigen Elektroisolierschichtpreßstoffen weiterverarbeitet werden. Ziel der Erfindung ist der Einsatz einer technisch vereinfachten, risikolosen und reproduzierbaren Verfahrensführung zur Herstellung von PF-Resolen, die bei der Produktion von Leiterplatten-Basismaterial der FR 2-VO-Qualität benötigt werden. Erfindungsgemäß wird eine Teilmenge Phenol und/oder seiner Homologen mit einem partiell bromierten Öl in Anwesenheit eines sauren Katalysators bei einer Temperatur von vorzugsweise 340 K umgesetzt, und anschließend nach Zugabe einer weiteren Teilmenge Phenol und/oder seiner Homologen mit Formaldehyd in Anwesenheit eines basischen Katalysators bei Rückflußtemperatur kondensiert.

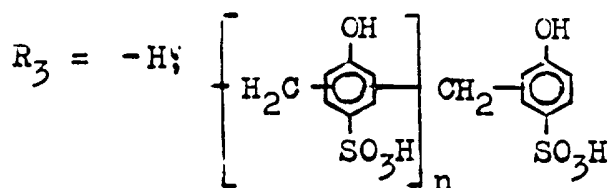
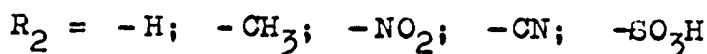
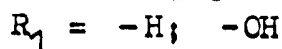


**Erfindungsansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Resolen für Leiterplatten-Basismaterial durch Umsetzung von Phenol und/oder seinen Homologen und ungesättigten Ölen mit Formaldehyd, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer ersten Verfahrensstufe eine Teilmenge Phenol und/oder seinen Homologen mit einem Doppelbindungen enthaltenden Öl, vorzugsweise partiell bromiertem Öl, in einem Gewichtsverhältnis phenolischer Rohstoff:Öl von 100:5 bis 20 in Anwesenheit eines sauren Katalysators im Molverhältnis phenolischer Rohstoff:saurer Katalysator von 1:0,001 bis 0,1, vorzugsweise 1:0,05 bei einer Temperatur von 308 bis 353 K, vorzugsweise 340 K, umgesetzt und anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe nach Zugabe der restlichen Teilmenge Phenol und/oder seinen Homologen mit Formaldehyd in Anwesenheit eines basischen Katalysators in einem Gesamtmolverhältnis 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 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.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **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.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als saurer Katalysator eine ein- oder mehrfach substituierte Arylsulfonsäure der allgemeinen Formel,



worin die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> folgende Substituenten bezeichnen:



und n eine ganze Zahl von 0 bis 9 ist, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem ölmodifizierten PF-Resol 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-Resol:Modifizierungskomponenten von 100:5 bis 50 zugegeben werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

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



### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektroisolierschichtpreßstoffe auf Basis von PF-Resolen werden durch Imprägnieren und anschließendes Verpressen in 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 andere Phosphorverbindungen, die Brennbarkeit herabgesetzt. Andererseits wird durch Einföhrung trocknender Öle, insbesondere von Tungöl, die Stanzbarkeit verbessert. Der Nachteil der eingesetzten ölmodifizierten PF-Resole liegt darin, daß damit hergestellte Elektroisolierschichtpreßstoffe nicht alle an sie gestellte Forderungen gleichzeitig erfüllen. So wirkt sich ein hoher Anteil an Additiven im ölmodifizierten PF-Resol 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 Diphenylether, 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 bei der Umetzung von wasserhaltigem Phenol mit partiell bromierten trocknenden 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 elektrischen Eigenschaften der Laminats, 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. 393 bis 423 K, durchgeführt und benötigen lange Reaktionszeiten, z. B. 1 bis 3 Stunden, um eine Einbindung der Ölkomponente 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 trockenen Ölen bei der Herstellung von ölmodifizierten PF-Harzen ist demnach im technischen Maßstab entsprechend den bekannten Verfahren eine energie- und zeitintensive 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-Resolen, das die Nachteile der bekannten technischen Lösungen beseitigt. Insbesondere soll ein Verfahren entwickelt werden, das sich durch eine technisch vereinfachte, risikolose und reproduzierbare Verfahrensföhrung auf vorhandenen, zur Phenolharzherstellung üblichen Reaktionsanlagen ohne zusätzliche apparative Veränderungen und verbesserte Energie-, Zeit- und Materialökonomie auszeichnet.

Ein weiteres Ziel ist es, der verarbeitenden Industrie ölmodifizierte PF-Resole mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften zur Herstellung von qualitativ hochwertigen Leiterplatten-Basismaterialien der FR 2-VO-Qualität zur Verfügung zu stellen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Verwendung eines wirksamen Katalysators, das zur Flexibilisierung verwendete, Doppelbindungen enthaltende Öl in einer der Harzkondensation vorgelagerten Reaktionstufe bei niedrigen Temperaturen mit einer Teilmenge des phenolischen Rohstoffes umzusetzen. Dabei ist eine vollständige chemische Bindung der Ölkomponente unter sauren Reaktionsbedingungen vorzunehmen, an die sich die Harzkondensation nach Zugabe der restlichen Teilmenge an phenolischem Rohstoff mit Formaldehyd anschließt.

Weiterhin ist die Alkylierungsreaktion so zu gestalten, daß bei Verwendung bromierter Öle auch wasserhaltige phenolische Rohstoffe, wie Phenol-Wasser-Mischungen ohne Verschlechterung späterer Eigenschaften am gefertigten Leiterplatten-Basismaterial verwendet werden können.

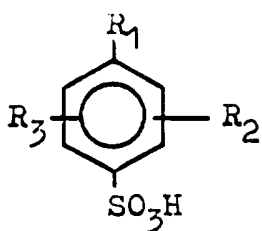
Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in einer ersten Verfahrensstufe eine Teilmenge Phenol und/oder seine Homologe mit einem Doppelbindungen enthaltenden Öl, vorzugsweise partiell bromierten Öl in einem Gewichtsverhältnis phenolischer Rohstoff:Öl von 100:5 bis 200 in Anwesenheit eines sauren Katalysators im Molverhältnis phenolischer

Rohstoff: saurer Katalysator von 1:0,001 bis 0,1, vorzugsweise 1:0,5 bei einer Temperatur von 308 bis 353 K, vorzugsweise 340 K, umgesetzt und anschließend in einer zweiten Verfahrensstufe nach Zugabe der restlichen Teilmenge Phenol und/oder seinen Homologen mit Formaldehyd in Anwesenheit eines basischen Katalysators in einem Gesamtverhältnis phenolischer Rohstoff:Formaldehyd:basischer Katalysator von 1:1,0 bis 1,5:0,01 bis 0,2 bei Rückflußtemperatur kondensiert werden. Dabei können als phenolische Rohstoffe alle zur Herstellung von PF-Resolen üblichen Verbindungen, wie Phenol einschließlich Phenol-Wasser-Mischungen, Cresole, Alkyl- und Alkenylphenole, Cashewnußschalenöl sowie Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

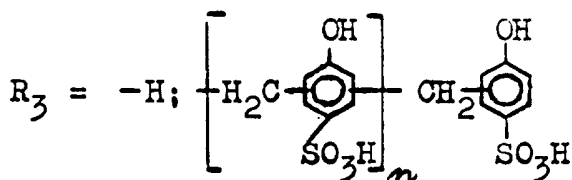
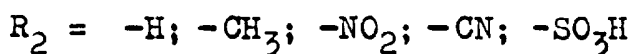
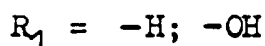
Als Alkylierungsmittel sind Doppelbindungen enthaltende Öle, wie die natürlichen Öle Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl und/oder analoge Syntheseprodukte mit einer Jodzahl von 50 bis 350 und/oder partiell bromierte, Doppelbindungen enthaltende Öle geeignet. Derartige partiell bromierte Öle 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.

Erfindungsgemäß wird die Alkylierungsreaktion des phenolischen Rohstoffes mit dem Doppelbindungen enthaltenden Öl im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS-ALKYLIERUNG unter Verwendung von Katalysatoren vorgenommen, welche die Effektivität der bisher üblichen Katalysatoren übertreffen. Es hat sich als günstig für die schnelle und gezielte Durchführung der Alkylierungsreaktion erwiesen, daß als saurer Katalysator bei niedriger Katalysatorkonzentration eine ein- oder mehrfach substituierte Arylsulfonsäure, deren Acidität durch mindestens einen elektronenziehenden Substituenten am Avomaten erhöht ist, einzusetzen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ein- oder mehrfach substituierte Arylsulfonsäuren der allgemeinen Formel,



worin die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> folgende Substituenten bezeichnen:



und n eine ganze Zahl von 0 bis 9 ist, eingesetzt. Durch Einsatz der aufgeführten Arylsulfonsäuren in einer Größenordnung von 0,001 bis 0,1 Mol pro 1 Mol phenolischer Rohstoff kann die Alkylierungstemperatur bei unveränderter Reaktionszeit von mindestens 393K bei bekannten Verfahren auf 308 bis 353K abgesenkt werden.

Entsprechend bekannten Lösungen wird häufig konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator für die Alkylierungsreaktion verwendet und man sollte annehmen, daß diese auf Grund ihrer hohen Acidität noch stärker katalysierend wirkt. Das ist aber nicht der Fall, da die Schwefelsäure zunächst schnell quantitativ mit dem phenolischen Rohstoff zu einer Phenolsulfonsäure reagiert, die dann der eigentliche Katalysator ist. Phenolsulfonsäuren besitzen gegenüber den im Formelbild aufgeführten Arylsulfonsäuren jedoch eine geringere Acidität.

Nach beendeter Alkylierung wird ohne Zwischenkühlung die restliche Teilmenge phenolischer Rohstoff zugefügt und danach erfolgt die Zugabe von Formaldehyd und eines basischen Katalysators, worauf die Harzkondensation durchgeführt wird. Der Formaldehyd kann als wäßrige Lösung des Formaldehyds und/oder Paraformaldehyd verwendet werden. Als basischer Katalysator können die zur PF-Resol-Herstellung bekannten Katalysatoren Ammoniak, Hexamethylentetramin, Triethylamin u. a. eingesetzt werden. Die Polykondensationsphase des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich sowohl unter Normaldruck, als auch unter Anwendung eines verminderten Druckes durchführen.

Die nach destillativer Entwässerung hergestellten ölmodifizierten PF-Resole werden in üblichen aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und/oder Butanol bzw. in Gemischen aus aliphatischen Alkoholen und anderen Lösemitteln, wie z. B. einem Gemisch aus Methanol/Toluol gelöst und abgekühlt. Es hat sich als günstig für das Eigenschaftsbild der ölmodifizierten PF-Resole erwiesen, daß dem ölmodifizierten PF-Resol 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-Resol:Modifizierungskomponenten von 100:5 bis 50 zugegeben werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ölmodifizierten PF-Resole können zur Imprägnierung von flächigen Trägermaterialien, insbesondere von Cellulosegeweben und -papieren verwendet werden.

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 Dimensionstabilität aus.



Es wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Verfahren durch Verwendung reaktiver Alkylierungskatalysatoren 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 40 K abgesenkt werden konnte, 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 durch Nebenreaktionen zur Entstehung von Bromwasserstoffsäure, die eine erhebliche Verschlechterung verschiedener Laminatkennwerte, insbesondere der dielektrischen Kennwerte, zur Folge hat.

Überraschenderweise treten diese Nebenreaktionen bei tieferen Reaktionstemperaturen, die durch die erfindungsgemäßen Alkylierungskatalysatoren ermöglicht werden, nicht ein. So können auch bei Verwendung des gegenüber anderen phenolischen Rohstoffen billigeren Reinphenol hochwertige Lamine erhalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren soll an Hand der Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

124 kg m/p-Cresol (Gehalt an m-Cresol 50%) und 0,4 kg Nitrobenzonsulfonsäure werden 5 min verrührt, anschließend erfolgt die Zugabe von 25 kg Tungöl und 29 kg partiell bromiertem Rapsöl (Bromgehalt 20%). Die Reaktionsmischung wird auf 343 K aufgeheizt und 30 min bei dieser Temperatur belassen. Das erhaltene Addukt weist nach der Alkylierungsreaktion einen Gehalt an freiem Cresol von 64%, einen Trübungspunkt mit Wasser von 4,7 ml und eine positive Klarbrennprobe auf. Ohne Zwischenkühlung erfolgt die Zugabe von 16 kg Nonylphenol, 100 kg wäßriger Formalinlösung (37%ig) und 9 kg Triethylamin. Nach 40 min Kondensation unter Rückfluß werden 70 kg Tricresylphosphat zugesetzt, worauf mit der Abdestillation des Wassers begonnen wird. Dabei wird zunehmend Vakuum angelegt. Das in Methanol gelöste PF-Resol weist folgende Kennwerte auf:

B-Zeit (423 K):	7,0 min
Festkörpergehalt:	59,0%
Viskosität bei 293 K:	235 mPa · s
Gehalt an freien Phenolen:	7,0%
Gehalt an freiem Formaldehyd:	0,8%

und wird zur Imprägnierung von Natronkraftpapier verwendet.  
Das auf dieser Basis hergestellte Laminat weist folgende Eigenschaften auf:

Stanzverhalten bei Raumtemperatur:	1,7 (n. DIN 40 802)
UL 94:	37 s/VO
Ol:	31%
Wasseraufnahme:	34 mg (n. DIN 40 802)
Kantenkorrosion:	A/B 1,4
Dielektrischer Verlustfaktor:	0,046
Wölbung nach 30 min 393 K:	1 mm
Elementarzusammensetzung:	1,0% Br 0,9% P

#### Beispiel 2

56 kg Cresol 50/01-01, 0,42 kg p-Toluensulfonsäure und 44,7 kg partiell bromiertes Tungöl (Bromgehalt 15%) werden in einem Reaktionsapparat 30 min bei 348 K zu einem Addukt umgesetzt. Das Reaktionsprodukt weist einen Gehalt an freiem Cresol von 35,6%, einen Trübungspunkt mit Wasser von 4,0 ml und eine positive Klarbrennprobe auf. Anschließend werden 86 kg 87%iges wäßriges Phenol, 105,1 kg Formalin (37%ig) und 8,8 kg 25%ige wäßrige Ammoniaklösung zugefügt und auf Siedetemperatur erwärmt. Nach 30 min Kondensationszeit unter Rückflußbedingungen werden 59,6 kg Tricresylphosphat zugesetzt und ohne Zwischenkühlung wird das im Reaktionsansatz befindliche Wasser im Vakuum abdestilliert. Dem Festharz werden 38 kg Methanol, 14 kg Butanol und 25 kg Toluol als Lösemittel zugesetzt. Das gelöste Resol weist folgende Parameter auf:

B-Zeit (423 K):	10,0 min
Festkörpergehalt:	67,5%
Viskosität bei 293 K:	330 mPa · s
Gehalt an freien Phenolen:	14,2%
Gehalt an freiem Formaldehyd:	1,4%

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