



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.08.1974 (P. 173489)

Pierwszeństwo: 15.08.1973 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.1975

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1977

B32b 17/08
MKP B23b 17/08

Int. Cl.² B23B 17/08

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Laminaty wysokociśnieniowe

1

Przedmiotem wynalazku są laminaty wysokociśnieniowe.

Znane laminaty wysokociśnieniowe wytwarza się przez zespalande szeregu przesyconych żywicą arkuszy, pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. W handlu dostępne są laminaty stanowiące różne kombinacje żywic wiążących z materiałami w postaci arkuszy, dobierając pod kątem wypełniania różnych, stawianych przez przemysł wymogów odnośnie właściwości fizycznych, elektrycznych i chemicznych. W technice wytwarzania obwodów drukowanych szeroko stosowane są nieorganiczne materiały w postaci arkuszy, np. z włókna szklanego, w kombinacji z lepiszczem na bazie żywic epoksydowych. Szerokie zastosowanie tych materiałów wynika z ich wysokiej jakości pod względem parametrów fizycznych, elektrycznych i chemicznych, jaka wymagana jest dla zapewnienia niezawodności działania maszyn biurowych i zminiaturyzowanych przemysłowych urządzeń regulacyjnych.

Do wytwarzania laminatów wysokiej jakości, spełniających ostre wymagania stosuje się arkusze z tkanin z ciągłego włókna szklanego impregnowanych spoiwem z żywicy epoksydowej. W przypadku wyrobów tej klasy konieczne jest stosowanie wyłącznie tkanin lub materiałów z ciągłego włókna szklanego, dla zapewnienia wysokiej wytrzymałości na zginanie, oporności pojemnościowej, rezystancji powierzchniowej, wytrzymałości dielektrycznej na

2

przebicie, odporności na działanie łuku, odporności na pęcherzenie oraz wytrzymałości spoiny i niskiej higroskopijności, stałej dielektrycznej, współczynnika rozproszenia i tam gdzie to odgrywa rolę — odporności na działanie płomieni. Właściwości te odgrywają istotną rolę przy wytwarzaniu i eksploatacji obwodów drukowanych, wówczas gdy stawiane są ostre wymagania rzutujące na wysokie koszty produktów.

Wysoka jakość produktów pod względem właściwości fizycznych lub wytrzymałości mechanicznej, np. wytrzymałości na zginanie umożliwia osiąganie dużego stopnia zagęszczenia elementów montowanych na płycie obwodu drukowanego i przyczynia się do spełnienia pożądanego lub głównego wymogu miniaturyzacji nowoczesnej aparatury elektrycznej i elektronicznej. Dobre właściwości elektryczne zarówno w warunkach braku wilgoci, jak i wysokiej wilgotności zapewniają nieodzowną niezawodność pracy w środowisku o skrajnie zmiennych warunkach.

Typowe znane laminaty z tkanin szklanych oraz żywic epoksydowych mogą być powlekane jedno- i obustronnie folią miedzianą o gramaturze 3,05—6,1 g/dm². Dla wytworzenia obwodów drukowanych laminaty te można poddawać procesom obróbki opartym na zdejmowaniu części folii.

Laminaty niepowlekane można uaktywnić np. przy pomocy katalizatorów zawartych w żywicy i/lub warstwach powierzchniowych i mogą one również

być przystosowane do nanoszenia na nie obwodów drukowanych.

Laminaty z tkanin szklanych i żywicy epoksydowych posiadają szereg wad. Najważniejszymi z nich są: wysoka cena, tendencja do wypaczenia się i skręcania, trudności wynikające z niskiej jakości przebijanych otworów, trudności z cięciem, wycinaniem, wykrajaniem i towarzyszące temu szybkie zużycie przyrządów. Wysoka cena uwarunkowana jest kosztem tkaniny szklanej stanowiącej wzmocnienie uważanej za podstawowy środek warunkujący osiągnięcie dobrych właściwości fizycznych, takich jak wytrzymałość na zginanie.

Paczenie się i skręcanie płytek laminatów stanowi poważną wadę dla wielu zastosowań obwodów drukowanych, zwłaszcza tam, gdzie konieczne jest duże zagęszczenie elementów, dla zapewnienia miniaturyzacji. Rozmieszczone blisko siebie w zespołach wtyczki obwodów drukowanych mogą np. nie pasować do gniazdek o wąskich zakresach tolerancji, bądź też mimo pasowania powodować mogą kontaktowanie i zwarcia pomiędzy sąsiadującymi zespołami. Wypaczenie się i skręcanie może również wywierać niekorzystny wpływ na przebieg procesów wytwarzania i/lub obróbki drukowanych obwodów.

Dokładnie pasowane maskownice mające na celu zapewnienie dobrej rozdzielczości lub stanowiące uszczelnienia dla prowadzenia procesów galwanicznego powlekania stykowego, mogą w przypadku wypaczenia lub skręcenia się laminatu funkcjonować w wadliwy sposób. Laminat może ulegać wypaczeniu lub skręcaniu w momencie wyjmowania z prasy. Żądaną płaską konfigurację można wtedy osiągnąć przeprowadzając oddzielny proces wytwarzania, lecz wiąże się to z dodatkowymi kosztami. Poważniejsze wypaczenia i skrety występują w czasie obróbki lub wytwarzania obwodu drukowanego, a zwłaszcza w przypadku gdy laminat poddawany jest oddziaływaniu stosunkowo ostrych warunków. Wysoka temperatura przy elektrycznym łączeniu elementów do szablonu obwodu powodować może wypaczenie lub skręcanie się laminatu. Na tym zaawansowanym etapie, wyrównywanie obwodów nie zawsze jest już możliwe i wtedy odrzucać trzeba znacznie kosztowniejsze zespoły. Dalszym przykładem operacji związanej ze stosowaniem ostrych warunków prowadzących do paczenia się lub skręcania, jest proces platerowania w wysokiej temperaturze, zaliczany do grupy operacji polegających na nanoszeniu.

Trudna obróbka mechaniczna, a mianowicie trudności związane z wierceniem i przebijaniem otworów, cięciem i wycinaniem wykrojnikami stanowią dalszą, bardzo poważną wadę znanych laminatów z tkanin szklanych. W czasie produkcji obwodów drukowanych koniecznym jest np. wykonywanie licznych obwodów w laminacie, potrzebnych nie tylko do montażu elementów układu, lecz również do wytwarzania ścieżek przewodzących poprzez otwory, przez nanoszenie warstewki przewodzącego metalu w otworze oraz na otaczającej go powierzchni.

We wszystkich laminatach z tkanin szklanych przebijanie otworów powoduje często powstanie rys, obwódek, rozwarstwienie i strzępienie się laminatu, toteż wybite otwory mogą nie nadawać się do

powlekania metalem. Wiercenie otworów jest kosztowne i może w zasadzie zapewnić wymaganą dla platerowania jakość otworów, lecz wiąże się z szybkim zużywaniem narzędzi, ze względu na ściernie właściwości szkła. Te właściwości ściernie szkła powodują również szybkie zużycie przebijaków do otworów oraz innych narzędzi.

Znane są oczywiście wysokociśnieniowe laminaty, które można przebijać lub wiercić bez omówionych wyżej trudności. Laminaty te wytwarzane są na podłożu papierowym, wiązanym żywicami fenolowymi lub epoksydowymi i można w nich z powodzeniem przebijać lub wiercić otwory, bez szybkiego zużycia narzędzi. Właściwości fizyczne, np. wytrzymałość na zginanie tych laminatów są jednak znacznie gorsze niż laminatów z tkanin szklanych wiązanych żywicami epoksydowymi. Laminaty na podłożu papierowym cechują się również wyższą higroskopijnością, niż laminaty z tkanin szklanych i w wilgotnym środowisku ich właściwości elektryczne mogą ulegać pogorszeniu w większym stopniu. Laminatom na podłożu papierowym stawia się więc nie tak ostre wymagania.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3617613 omawia laminaty wysokociśnieniowe, w którym możliwe jest przebijanie otworów; laminaty te składają się z bibuły szklanej umieszczonej jako warstwa przekładająca między arkuszami tkaniny szklanej impregnowanej żywicą epoksydową. To połączenie głównie nieorganicznego lub całkowicie szklanego wzmocnienia i impregnatu lub lepsza epoksydowego zapewni według opisu lepszą możliwość przebijania otworów. Według tego opisu warstwa rdzeniowa z bibuły szklanej ma stosunkowo małą wytrzymałość, toteż w czasie obróbki żywicy bibuła musi być podtrzymywana przez mocniejsze arkusze tkaniny szklanej. Jakkolwiek omówiony w tym opisie laminat posiada lepszą podatność na przebijanie otworów, to jednak obserwuje się pewne trudności powodowane wypaczeniem i skręcaniem się w czasie obróbki, a minimalne wymaganie odnośnie wytrzymałości na zginanie nie zawsze są jednoznacznie spełniane. Szybkie zużywanie się narzędzi nie ulega istotnemu zmniejszeniu, ze względu na właściwości ściernie całkowicie szklanych konstrukcji tych laminatów.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3499821 omawia laminat zawierający pokrytą smarem wyściółkę bawełnianą umieszczoną w charakterze warstwy przekładającej między arkuszami tkaniny szklanej wysyczonej żywicą epoksydową. Podściółka bawełniana jest najpierw okładana warstwami tkaniny bawełnianej lub papierowej, dzięki czemu miękka i puszysta warstwa wyścielająca nie ulega zniszczeniu lub wypchnięciu w czasie obróbki żywicy konwencjonalnymi urządzeniami. Podściółka bawełniana wytwarzana jest drogą czesania lub tkania ze stosunkowo długich włókien bawełnianych i musi być ponadto odpowiednio zszywana, dla uniknięcia wycieku lub wytłaczania żywicy w czasie procesu utwardzania. Ze względu na obecność smaru należy prawdopodobnie liczyć się z trudnościami osiągnięcia zadowalającej wytrzymałości na odrywanie złącza folii. Z powodu spodziewanej nierównomierności impregnacji podściółki i intensyw-

nego płynięcia żywicy i włókien w czasie prasowania należy liczyć się z wysokim stopniem wypaczania i skręcania się laminatów tego typu.

Przedmiotem wynalazku jest wysokociśnieniowy laminat zawierający zespolony w jednolitą całość układ składający się z zewnętrznych warstw wykonanych z impregnowanej żywicą tkaniny szklanej oraz z impregnowanej żywicą warstwy rdzeniowej stanowiącej przełożony lub rozmieszczony między tymi warstwami zewnętrznymi arkusz włóknistego papieru, składającego się zasadniczo z włókien celulozowych osadzanych z zawiesiny wodnej.

Stosunkowo tani laminat wysokociśnieniowy według wynalazku wytwarza się przez umieszczenie papieru z włókien celulozowych między warstwami arkuszy z impregnowanej żywicą epoksydową tkaniny z włókien szklanych i zespolenie warstw w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury w jednorodny, zestalony laminat.

Jako papier z włókien celulozowych może być stosowany nasiąkliwy papier pakowy siarczanowy. Papier posiada wystarczająco wysoką wytrzymałość i dzięki temu bez stosowania pomocniczej warstwy podtrzymującej może być traktowany osobno żywicą, suszony i poddawany częściowemu utwardzaniu dla przeprowadzenia żywicy w formę B. Przy wytwarzaniu laminatu można do jednej lub obu zewnętrznych warstw tkaniny szklanej przylaczać folię miedzianą lub z innego metalu. Powierzchnię niepowlekanych metalem laminatów można uaktywnić katalitycznie lub uczulać przed następnymi procesami nakładania różnych warstewek.

Laminatom według wynalazku można nadawać płaską konfigurację. Laminaty według wynalazku nie ulegają wypaczeniu lub skręcaniu przy rozciąganiu lutownia lub innych operacjach, podobnie jak laminaty całkowicie szklane lub całkowicie papierowe. Pod względem podatności na przebijanie otworów, wiercenie, cięcie i wycinanie wykrojnikami platerowane lub nieplaterowane laminaty według wynalazku są równoważne laminatom na podłożu papierowym. Wycięte otwory są wolne od pęknięć, oboczek, rozwarstwień i strzępów, dzięki czemu zarówno wycięte, jak i wywiercone otwory nadają się do platerowania. Lepsza podatność na wiercenie umożliwia zestawienie w pakiety do wiercenia większej liczby laminatów. Zużycie zarówno narzędzi przebijańkowych, jak i świrdrów jest dzięki obecności włókien celulozowych o mniejszej ścierności niższe, jak w przypadku całkowicie szklanych laminatów, w tym również tych, które wykonane są częściowo z bibuły szklanej.

Zalety laminatów według wynalazku stanowią: dobra podatność na przebijanie i wiercenie otworów oraz niższe zużycie narzędzi, bez wprowadzenia do rdzenia ciekłych środków smarowych. Ciekłe smary, zwłaszcza te, które nie posiadają zdolności mieszania się z żywicami epoksydowymi, to znaczy nie wchodzi w reakcję ze składnikami żywicy epoksydowych, mogą wydstawać się w czasie formowania na zewnątrz, powodując zanieczyszczanie kosztownych płyt przekładkowych. W każdym przypadku środki smarujące mogą wywierać niekorzystny wpływ na przebieg procesów powlekania metalem, utrudniając osiąganie wysokich wytrzymałości

na odrywanie złącza folii miedzianej z laminatem.

Na rysunku, fig. 1 przedstawia schemat procesu obróbki tkaniny lub bibuły szklanej, fig. 2 — schematyczny rzut pakietu arkuszy tworzących układ wysokociśnieniowego laminatu powlekanego metalem, fig. 3 — przekrój poprzeczny zespolonego w jednolitą całość powlekanego metalem laminatu wysokociśnieniowego.

Sposób wytwarzania wysokociśnieniowych laminatów według wynalazku polega na tym, że umieszcza się warstwę z arkuszy papieru osadzanego z zawiesiny wodnej i złożonego zasadniczo z włókien celulozowych, między zewnętrznymi warstwami tkaniny szklanej. Warstwy zewnętrzne związane są spoiwem z żywicy epoksydowej.

Laminat charakteryzuje się zestawem właściwości, czyniących go doskonałym podłożem dla obwodów drukowanych cienkimi warstewkami metalli. Folia metalowa np. miedziana lub aluminiowa, może być zespawana w czasie procesu wytwarzania laminatu bezpośrednio z jedną lub obydwiema zewnętrznymi warstwami z tkaniny szklanej, korzystnie bez stosowania oddzielnych warstw łączących, z wytworzeniem laminatu w otulinie metalowej. Po odpowiednim uczuleniu rdzenia i/lub powierzchni można prowadzić procesy nanoszenia dla wytworzenia obwodów drukowanych na niepowlekanych metalem laminatach według wynalazku.

Jako tkaniny stosować można lekkie tkaniny szklane, spełniające wymagania elektryczne oraz wymagania decydujące o zastosowaniach dla laminatów wysokociśnieniowych. W handlu dostępne są takie materiały o splocie płóciennym z ciągłych włókien, w szerokim asortymencie gatunków o różnym wykończeniu, zazwyczaj o grubości około 0,025—0,178 mm i gramaturze około 20,3—203,5 g/m². Tkanina dostępna jest w postaci nawiniętych na rolę odcinków o znacznej długości. Tkanina ASTM Style 594-4 charakteryzuje się np. gramaturą 197,7 g/m², grubością 0,178 mm, liczbą nitok 42×32 (osnowa i wypełnienie), wytrzymałością na rozciąganie 250 i 200 (osnowa i wypełnienie) i jest wykonana z przędzy 75—1/0 (osnowa i wypełnienie) o splocie płóciennym. Wykończenie winno zależeć od zastosowanego rodzaju żywicy.

Fig. 1 przedstawia urządzenie 10 do wytwarzania laminatu według wynalazku zawierające zbiornik 11 z impregnatem epoksydowym oraz piec 13. Tkanina szklana 14 odbierana jest ze szpuli 15 i wprowadzana do zbiornika żywicy 11, gdzie zanurzana jest w impregnacji 12 przy pomocy rolki 16. Przy wynurzaniu ze zbiornika tkanina przechodzi między rolkami 17', 18, które usuwają nadmiar żywicy i jest kierowana do pieca 13, gdzie jest podgrzewana dla spowodowania częściowego utwardzenia żywicy na nie lepka, lecz topliwą postać B. Po ostygnięciu tkanina lub materiał preimpregnowany żywicą w postaci B nawijany jest na szpulę odbiorczą 19.

Do wytwarzania laminatów według wynalazku nadają się między innymi żywice epoksydowe znane powszechnie pod nazwą epoksydów „dgebra”. to znaczy żywice stanowiące produkt reakcji między epichlorohydryną i bisfenolem A w środowisku alkalicznym. Przykładem dostępnej w handlu żywi-

cy epoksydowej nadającej się do wytwarzania laminatów według wynalazku jest żywica Epon 1001 DGEBA produkcji f-my Shell Chemical Company. Stosować można również inne fenole dwuwodorotlenowe obok lub zamiast bisfenolu A. Możliwe jest również stosowanie nowolaków epoksydowych, częściowo lub całkowicie zastępujących epoksydowe związku bisfenolu. Nowolaki wytwarza się drogą reakcji między epichlorohydryną i produktami kondensacji fenolu z formaldehydem. Obok fenolu można ponadto stosować alkilofenole.

Zamiast formaldehydu stosować można np. aldehyd octowy, aldehyd masłowy i furfuroł. Dla nadania utwardzonemu produktowi cech niepalności stosować można chlorowane fenole i chlorowane aldehydy. Chlorowane i zwłaszcza bromowane żywice epoksydowe są z powodzeniem stosowane dla nadawania laminatom cech niepalności wymaganych przez omówione wyżej przepisy. Przykład dostępnej w handlu bromowanej żywicy epoksy nadającej się do wytwarzania laminatów według wynalazku jest żywica DER 511 produkcji Dow. Chemical Company. Dla nadania produktowi zwiększonego stopnia odporności na działanie ognia lub płomieni można do impregnatu dodawać trójtlenek antymonu, niektóre fosforany i inne środki, zmniejszające palność.

Oczywistym jest, że dla zapewnienia odpowiedniego ciekłego stanu impregnatu w zbiorniku impregnacyjnym stosować można rozpuszczalnik i/lub reaktywne lub obojętne rozcieńczalniki. Środek ciekły winien zawierać również katalizator, środki przyspieszające reakcję i/lub środki utwardzające lub środki sieciujące dla umożliwienia lub ułatwienia zapoczątkowania przemiany żywicy epoksydowej w topliwą postać B, a następnie w postać nierozpuszczalną lub postać C. Reaktywność po przemianię w postać B musi ulec dostatecznemu zmniejszeniu, aby proces utwardzania nawiniętego podłoża nie mógł postępować w znaczącej mierze przy przechowywaniu w dowolnych warunkach i okresach czasu.

Z dalszych przykładów wynika, że korzystnym utwardzaczem lub katalizatorem dla impregnatu epoksydowego w powierzchniowych warstwach tkaniny jest dwucyjanodwuamid, a dla impregnatu epoksydowego w papierowej warstwie rdzeniowej z włókien celulozowych — bezwodnik kwasu sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowego. Jest również oczywiste, że w czasie procesu obróbki żywica przedostaje się do wolnych przestrzeni i również pokrywa włókna tworząc arkusz. Jeżeli to jest żądane, to wytwarzać można powierzchnię o wysokiej zawartości żywicy. Odnosi się to do warstw wewnętrznych, jak i zewnętrznych. Należy jednak podkreślić, że wysycony żywicą epoksydową układ laminatu według wynalazku nie zawiera ciekłych olejów smarowych, takich jak Mobisol „66” lub Mobisol „44”. Bez stosowania takich olejów i z uniknięciem niedogodności powodowanych ich obecnością laminaty według wynalazku zapewniają dobrą podatność na przebijanie otworów, przy mniejszym zużyciu narzędzi. Takie niereaktywne oleje usuwane są z laminatów w czasie typowych procesów odłuszczenia przy pomocy pary, a w zwalnianych wskutek tego wolnych przestrzeniach pochłaniana

jest woda, co prowadzi do pogarszania się właściwości elektrycznych. Platerowanie przez otwory lub kształtowanie ścieżek obwodu może być utrudnione wskutek zanieczyszczeń olejem. Dzięki nie stosowaniu olejów smarowych przy wytwarzaniu laminatów według wynalazku można bez trudności powlekać laminaty według wynalazku metalem i odłuszczać parami trójchloroetyleny i nadchloroetyleny, nie powodując przy tym zmniejszenia wysokiej odporności na działanie wilgoci.

Papierowy rdzeń podłoża laminatów według wynalazku wytworzony jest z arkusza z włókien celulozowych osadzonych z zawiesiny wodnej, poddanych odpowiedniej obróbce lub fibrylacji, dla zapewnienia dobrego związania włókien w arkuszu i wynikającej stąd dostatecznej wytrzymałości, dzięki której arkusz może być obrabiany metodą ciągłą bez stosowania dodatkowych środków podtrzymujących.

Istnieją różne teorie na temat natury sił spójności między włóknami papieru i choć w grę wchodzić mogą oddziaływania innych sił, to prawdopodobnie fibrylacja włókien jest najważniejszym czynnikiem umożliwiającym wytwarzanie w warunkach praktycznych papierów o wysokiej wytrzymałości. Naturalna ścianka otaczająca włókna celulozy drzewnej stanowi przeszkodę dla łączenia się włókien i musi być usuwana. Pękanie i częściowe usunięcie naturalnej ścianki prowadzi do wyeksponowania wtórnej ścianki, która ulega w czasie typowego procesu mielenia masy papierniczej rozstrzępieniu na delikatne włókienka zapewniające powstawanie wiązań o wysokiej wytrzymałości.

Włókna celulozowe stanowią najtańszy i najpowszechniej stosowany surowiec do wytwarzania papieru. Można je również stosować jako korzystny surowiec do wytwarzania arkuszy warstw rdzeniowych laminatów według wynalazku. Przeciętna długość włókien wynosi około 0,5—5 mm. Stosować można mieszaniny stosunkowo krótkich (średnia długość 0,5—2 mm) włókien celulozy z drewna drzew liściastych i stosunkowo długich (średnia długość 2,5—5 mm) włókien celulozy z drewna drzew iglastych, a miazgę na arkusze warstw rdzeniowych laminatów według wynalazku wytwarzać można różnymi znanymi sposobami. Miazgę tę zmieszaną z wodą nakłada się na sito lub inną porowatą powierzchnię. Wodę usuwa się i znanym sposobem wytwarza papier.

Odpowiednie operacje wytwarzania papieru mogą być dobierane odpowiednio dla uzyskania „otwartego” arkusza, dla zapewnienia szybkiego i całkowitego wnikania żywicy w urządzenia do obróbki papieru. Takie „otwarte” arkusze są w handlu znane jako chłonne rdzeniowe papiery z masy papierniczej.

Wszystkie korzyści płynące z zastosowania laminatów według wynalazku osiągane być mogą jedynie w przypadku zastosowania papierów złożonych zasadniczo z włókien celulozowych, np. włókien z celulozy drzewnej. Dla uzyskania arkuszy o wysokiej wytrzymałości używać można również innych włókien celulozowych, takich jak włókna z celulozy lintersów bawełnianych, które można również osadzać z zawiesiny wodnej.

Z uwagi na niemożność wytwarzania fibryl z włókien nieorganicznych, obecność włókien nieorganicznych w papierze stosowanym do wytwarzania laminatów według wynalazku jest niepożądana. a korzystnie jest stosować materiały nie zawierające wcale włókien nieorganicznych. Jakkolwiek można tolerować drobne zawartości tych włókien w ilościach nie wywierających wpływu na zasadnicze właściwości arkuszy papieru z włókien celulozowych, to nawet niewielkie ich ilości mogą na przykład zwiększać zużywanie się narzędzi.

Można oczywiście wprowadzać inne typowe mieszki stosowane w produkcji chłonnych papierów celulozowych. Wyściółkę bawełnianą wykonuje się z włókien bawełnianych o kilka rzędów wielkości dłuższych od określonych powyżej wartości oraz stosunkowo długich włókien celulozowych. Wyściółka bawełniana nie stanowi więc arkusza z włókien osadzanych z zawiesiny wodnej i z reguły wytwarza się ją przez wyczesywanie lub tkanie. Nie nadaje się ona do stosowania w charakterze arkuszy rdzeniowych laminatów według wynalazku.

Włókna celulozowe mogą być traktowane żywicami fenolowymi i/lub opisanymi powyżej żywicami epoksydowymi omówionymi powyżej w odniesieniu do tkanin szklanych sposobem, dla uzyskania arkuszy impregnowanych żywicą przeprowadzaną w postaci B.

W przypadku papieru impregnowanego żywicą epoksydową korzystnie jest stosować utwardzacz bezwodnikowy lub inny środek, np. bezwodnik kwasu sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowego, obok utwardzacza dwucyjanodwuamidowego, który korzystnie jest stosować dla tkaniny szklanej. Nieoczekiwanie stwierdzono, że zawartość bezwodnika lub aminy, np. dwucyjanodwuamidu kwasu dwucyjanowego w tkaninie szklanej nie wpływają szkodliwie na przebieg procesów zestalania i utwardzania arkuszy zawierających żywicę w postaci prepolimeru B. To szczególnie połączenie pozwala na uzyskanie bardziej elastycznego, mniej twardego rdzenia od otrzymywanych przez zastosowanie aminowego środka utwardzającego, takiego jak dwucyjanodwuamid i prowadzi nawet do późniejszego polepszenia jakości przebitego otworu.

Higroskopijność można utrzymywać na minimalnym poziomie przez traktowanie arkuszy papieru celulozowego rozcieńczonym roztworem żywicy fenolowej w mieszaninie metanolu i wody w celu rozpulchnienia, polimeryzację żywicy w postaci B i następnie traktowanie arkuszy żywicą epoksydową z katalizatorem bezwodnikowym, przy drugim przepuszczaniu przez urządzenie do obróbki laminatów.

Na fig. 2 przedstawiony jest uformowany zestaw 20 elementów składających laminatu według wynalazku przygotowany do obróbki i złożony z jednego lub większej liczby papierowych arkuszy rdzeniowych 21, o włóknach stanowiących zasadniczo włókna celulozowe, arkuszy powierzchniowych 22, 23 z tkaniny szklanej i arkuszy folii miedzianej 24 o gramaturze 3,05 g/dcm². Arkusze rdzeniowe i powierzchniowe traktuje się żywicą dla naniesienia około 2,0—23,0 g żywicy (w przeliczeniu na stały prepolimer B) na 1 g arkusza bez żywicy. Stosuje się przy tym chłonny papier pakowy siarczanowy

z włókien osadzanych z zawiesiny wodnej, którego włókna stanowią mieszaninę rozwłóknionych włókien z drewna drzew liściastych i drzew iglastych, dzięki czemu średnia długość włókien wynosi około 0,5—5 mm. Wytrzymałość papieru jest dostatecznie duża, dzięki czemu może być on poddawany obróbce w typowym urządzeniu poziomym, bez dodatkowej warstwy podtrzymującej, jak jest to zilustrowane na fig. 1. Tkaninę szklaną traktuje się w podobny do opisanego powyżej sposób żywicą epoksydową, dla osiągnięcia stosunku ilości żywicy do tkaniny około 1,5—2,5. Zestaw elementów laminatu wraz z arkuszem rozdzielającym z polifluorku winylowego umieszczonym po przeciwnej w stosunku do folii miedzianej stronie, umieszcza się między płytami prasującymi i wprowadza do prasy wyposażonej w płyty grzewcze i utwardza pod ciśnieniem około 35,2—105,5 kg/cm² w temperaturze około 150—200°C w ciągu 1—1,5 godziny, aż do przeprowadzenia żywicy w postaci C. Tym sposobem otrzymuje się wysokociśnieniowy, powlekany miedzią laminat przedstawiony na fig. 3.

Fig. 3 przedstawia zespolony w jednolitą całość zestaw lub złożony laminat 30 o rdzeniu z impregnowanych żywicą arkuszy papierowych 31 przełożonych między zewnętrznymi warstwami 32, 33 z tkaniny szklanej i okładziną miedzianą 34. Rezygnując ze stosowania okładziny miedzianej otrzymuje się laminaty niepowlekane. Do żywicy można wprowadzać katalizatory, dzięki czemu warstwy metalowe mogą być nanoszone na całą powierzchnię lub na wybrane jej części, w z góry określonym zarysie obwodu. Oddzielnie katalizowana warstwa wiążąca może być odkładana na zawierającym lub nie zawierającym katalizatora laminacie niepowlekanym. Zamiast folii miedzianej można stosować folię aluminiową. Korzystne może być stosowanie protektorowej warstwy folii aluminiowej o powierzchni anodyzowanej kwasem fosforowym, dla zapewnienia udoskonalonej powierzchni wiążącej dla obwodów wytworzonych drogą nanoszenia. Powszechnie znany jest sposób bezprądowego nanoszenia wstępnej powłoki miedzianej na uaktywnionych powierzchniach, takich jak uaktywnione katalizatorem lub uczulone powierzchnie otworów przelotowych. Na powłokach wstępnych osadzać można grubsze warstwy miedzi lub innych metali przewodzących.

Laminaty według wynalazku można z powodzeniem stosować do wytwarzania różnymi sposobami obwodów drukowanych. Wynalazek zilustrowany jest następującymi przykładami.

Przykład I. Ze szpuli odbiera się wstęgę o szerokości 91,44 cm osadzanego z zawiesiny wodnej nasiąkliwego papieru celulozowego ze scharakteryzowanej powyżej rozwłóknionej celulozy z drewna drzew liściastych i iglastych, o grubości nominalnej 0,508 mm, nominalnej wytrzymałości na przepuklenie 2,46 kg/cm² (TAPPI — 403), gęstości 5,75—6,71 kg/dm³ oraz porowatości nominalnej 2 (TAPPI — T 452) i przepuszcza najpierw systemem ciągłym, bez stosowania pomocniczego arkusza podtrzymującego, przez roztwór żywicy fenolowo-formaldehydowej (Union Carbide's Bakelite BLL — 3913)

w mieszaniu metanolu i wody, zawierającej około 20% stałej substancji. Nasycony papier przechodzi przez rolki wyzymające i przepuszczany jest następnie przez przestrzenie grzejne o temperaturze około 93—149°C, gdzie następuje przemiana żywicy fenolowej w postać B. Na papier nanoszona jest tylko nieznaczna ilość żywicy fenolowej (stosunek żywicy około 1,1—1,2).

Papier wysycony niewielką ilością żywicy traktowany jest ponownie żywicą. W tym celu przepuszcza się go przez zawierający 50% stałej substancji roztwór żywicy epoksydowej (Epon 1001-A-80; Shell Chem. Co.) i bezwodnika kwasu sześciocloroendometyleńoceterowodoroftalowego w toluenie, zawierający ponadto dodatkowe środki dla zwiększenia ognioodporności. Papier wysycony żywicą fenolową i epoksydową przepuszczany jest między rolkami wyzymającymi i wprowadzany do przestrzeni grzejnych o temperaturze około 115—149°C, gdzie przebywa aż do momentu przemiany żywicy epoksydowej w postać B. W czasie tego drugiego etapu obróbki nanoszona jest większa ilość żywicy epoksydowej (stosunek żywicy około 2,2—2,8). Zaimpregnowany prepolimerem papier cięty jest na arkusze o wymiarach około 91,4 × 243,8 cm i jest później stosowany jako arkusze rdzeniowe.

Ze szpuli odwija się taśmę o szerokości 91,44 cm tkaniny szklanej ASTM Style 594-4 (Clark-Schwebel Fiber Glass Corp. Style 7628) o grubości nominalnej 0,178 mm i przepuszcza systemem ciągłym przez roztwór bromowanej żywicy epoksydowej (Epon 1045, Shell Chemical Co. lub DER — 511, Dow Chemical Co.) zawierającej dwucyjano-dwuamid w charakterze utwardzacza i dwumetylobenzylloaminę jako przyspieszcz reakcji utwardzania. Zaimpregnowana tkanina szklana po przejściu przez rolki wyzymające wprowadzona jest do przestrzeni ogrzewczych, gdzie przebywa w temperaturze około 107—218°C do czasu przemiany żywicy epoksydowej w postać B. Osiągać można stosunek ilości żywicy do taśmy w granicach 1,6—1,9. Nasycona prepolimerem tkanina szklana cięta jest na arkusze o wymiarach około 91,4 × 243,8 cm, które przeznaczone są do późniejszego stosowania jako arkusze zewnętrzne lub powierzchniowe laminatów według wynalazku.

Stanowiące rdzeń trzy arkusze papieru impregnowanego prepolimerem przekłada się między dwoma arkuszami tkaniny szklanej nasyconej prepolimerem. Na jednym z arkuszy tkaniny szklanej impregnowanej prepolimerem umieszcza się arkusz folii miedzianej o gramaturze 3,05 g/dm² uzyskanej metodą elektrolityczną, posiadającej również wymiary 91,4 × 243,8 cm, a na drugim umieszcza arkusz przedzielający z polifluorku winylowego (Tedlar, produkcji E. I. du Pont), o takich samych wymiarach. Pakiet taki lub zestaw umieszcza się między okładzinami prasującymi i wprowadza pomiędzy płyty grzejne prasy hydraulicznej. Dla uzyskania większej wydajności można umieszczać w prasie większą liczbę zestawów równocześnie. Zestawy ogrzewa się w ciągu około 1 godziny w temperaturze około 200°C, a następnie schładza w ciągu około 1 godziny przed wyjęciem z prasy. Zilustrowanym tu sposobem wytwarza się otulony miedzą laminat o grubości 1,59 mm. Wyniki prób wytwarzanych la-

minatów według wynalazku zestawione są w tablicy I.

Tablica I

Mierzone właściwości	Kondycjonowanie	Wynik dla produktu według przykładu I
Wytrzymałość na zginanie (kg/cm ²)		
wzdłuż	A	4219
w poprzek	A	3164
Oporność pojemnościowa (MΩ/cm)	C 96/35/90	11 × 10 ⁶
Rezystancja powierzchniowa (MΩ)	C 96/35/90	5 × 10 ⁶
Higroskopijność (%)	D 24/23	0,17
Wytrzymałość dielektryczna na przebicie (kV)	D 48/50	>70
Stała dielektryczna	D 24/23	4,4
Współczynnik rozproszenia	D 24/23	0,030
Odporność na wyładowania elektr.	D 48/50	90
Powstawanie pęcherzy (s, A 260°C)		60+
Wytrzymałość spójny (kg/cm szerokości)		
3,5 g Cu/dm ²	A	1,79
6,1 g Cu/dm ²	A	2,31
Palność (s)	A	7

Dodatkowe badanie próbek omówionych w przykładzie I wskazuje na to, że po uformowaniu są one co najmniej tak samo płaskie jak laminaty otrzymywane przy zastosowaniu wyłącznie szklanych tkanin, lecz częściej laminaty według wynalazku górują pod tym względem jakością nad laminatami o tkaninach wyłącznie szklanych.

Próbki otrzymane sposobem zilustrowanym w przykładzie I wykazują znacznie lepszą jakość, nie ulegając wypaczeniu i/lub skręcaniu przy próbach roztapiania lutownia.

W przypadku stosowania wszystkich laminatów o tkaninach wyłącznie szklanych oraz znanych laminatów złożonych z bibułą i tkaniną szklaną należy liczyć się z trudnościami powodowanymi wypaczeniem i/lub skręceniem przy roztapianiu lutownia lub wskutek innych procesów obróbki obwodów drukowanych związanych ze stosowaniem trudnych warunków, zwłaszcza wysokiej temperatury.

Próbki według przykładu I górują również znacznie jakością nad laminatami epoksydowymi na podłożu papierowym, pod względem trwałości konfiguracji płaskiej przy topieniu lutownia lub przy innych etapach obróbki w wysokiej temperaturze. Ponadto na przebijanie otworów, cięcie, wiercenie oraz inne właściwości obróbki mechanicznej są dla laminatów według wynalazku wytworzonych sposobem zilustrowanym w przykładzie I również lepsze niż dla laminatów na podłożu wyłącznie szklanej

tkaniny. Przebite otwory nie wykazują pęknięć, ani otoczek, a jakość ich pozwala na platerowanie powierzchni wewnętrznych, co nie jest możliwe dla laminatów o podłożu wykonanym w całości z tkaniny szklanej. Jakość wywierconego otworu umożliwia również równoczesne pokrywanie metalem wewnętrznej powierzchni otworu większej liczby laminatów, niż w przypadku konstrukcji wykonanych całkowicie z tkaniny szklanej.

Zużycie przyrządów przy obróbce laminatów według wynalazku jest niższe, niż dla dowolnych znanych laminatów na podłożu wyłącznie szklanych włókien. Wszystkie te korzyści osiąga się przy znacznie niższych kosztach materiałów i/lub kosztach obróbki, niż w przypadku innych laminatów posiadających tylko niektóre z omówionych zalet.

Ocena układów innych żywic dla rdzeni papierowych impregnowanych prepolimerami świadczy o tym, że wykorzystując istotę wynalazku można osiągnąć znaczne korzyści przy zastosowaniu innych żywic. Tezę tę ilustrują następujące przykłady.

Przykład II. Metodyka wykonania próbek jest identyczna do opisanej w przykładzie I, z tą różnicą, że do wtórnej obróbki papieru zamiast roztworu żywicy Epon 1000-A-80 i bezwodnika kwasu sześciocloroendometylenoczworowodoroftalowego stosuje się żywicę fenolową modyfikowaną olejem i żywicą epoksydową. Obserwuje się pewne pogor-

waną żywicę epoksydową z utwardzaczem dwucyjlanodwuamidowym oraz katalizatorem dwumetylobenzylaminowym. Obserwuje się jedynie drobne obniżenie jakości przebijanych otworów, lecz jakość ta jest dostateczna dla powlekania metalem wewnętrznych powierzchni otworów. Pozostałe właściwości są zasadniczo takie same.

Przykład IV. Sposobem identycznym do zilustrowanego w przykładzie I wykonuje się próbki laminatów, z tą różnicą, że pomija się pierwszy etap nasycenia żywicą fenolową. Zmiana ta wywiera wpływ na elektryczne właściwości laminatu, głównie ze względu na większą higroskopijność. Efekt ten można zmniejszyć stosując papier o niższej gęstości i większym rozpułchnieniu dla zapewnienia lepszego zwilżania w czasie pojedynczego zabiegu impregnacji żywicą epoksydową. Wyniki prób wykonanych na laminatach według przykładu II, III i IV zestawione są w tablicy II.

We wszystkich laminatach wytworzonych sposobem zilustrowanym w poprzednich przykładach stosowana jest taka sama liczba arkuszy rdzeniowych i ta sama tkanina szklana. W laminacie omówionym w następnym przykładzie stosuje się inną konstrukcję.

Przykład V. Sposób wykonania próbek laminatów jest identyczny do omówionego w przykładzie I, z tą różnicą, że na rdzeń laminatu o nomi-

Tablica II

Mierzone właściwości	Przykład II	Przykład III	Przykład IV
Wytrzymałość na zginanie (kg/cm ²)			
wzdłuż	2709	3751	4036
w poprzek	2005	3004	3130
Oporność pojemnościowa (MΩ/cm)	3,5×10 ⁶	1,9×10 ⁶	1,3×10 ⁶
Rezystancja powierzchniowa (MΩ)	1,6×10 ⁵	7,1×10 ⁵	3×10 ⁵
Higroskopijność (%)	0,215	0,137	0,43
Wytrzymałość dielektryczna na przebicie (kV)	>35	>60	>60
Stała dielektryczna	4,5	4,35	4,45
Współczynnik rozproszenia	0,028	0,030	0,044

szczenie właściwości, lecz wyniki świadczą o tym, że laminat według wynalazku góruje w znacznym stopniu jakością nad wszystkimi laminatami na podłożu papieru, a wpływ na obrabialność mechaniczną jest niewielki.

Przykład III. Sposobem identycznym do zilustrowanego w przykładzie I wykonuje się próbki laminatów, z tą różnicą, że do nasycenia zarówno papieru, jak i tkaniny szklanej stosuje się bromo-

nalnej grubości 0,794 mm stosuje się jeden, zamiast trzech arkuszy papieru impregnowanego. Wyniki prób zestawione są w tablicy III.

Przykład VI. Sposobem identycznym do zilustrowanego w przykładzie I, z tą różnicą, że jako rdzeń stosuje się cztery, zamiast trzech arkuszy papieru impregnowanego prepolimerem wytwarza się laminat o grubości nominalnej 2,382 mm. Wyniki przeprowadzonych prób zestawione są w tablicy III.

Tablica III

Mierzone właściwości	Kondycjonowanie	Przykład V	Przykład VI
Oporność pojemnościowa	C-96/35/90	7,52×10 ⁷	2,08×10 ⁸
Rezystancja powierzchniowa	C-96/35/90	6,9×10 ⁵	4,25×10 ⁶
Higroskopijność	E-1/105+DES+D-24/23	0,289	0,187
Wytrzymałość dielektryczna na przebicie	D-48/50+D-12/23	60	60
Stała dielektryczna	D-24/23	4,542	4,298
Współczynnik rozpraszania	D-24/23	0,0306	0,0297
Wytrzymałość na zginanie			
wzdłuż	A	7750	3256
w poprzek	A	5862	2929

Należy podkreślić, że laminat według wynalazku o grubości 2,382 mm omówiony w przykładzie VI nie wykazuje minimalnej wytrzymałości na zginanie wymaganej przepisami MIL-P-13949E. Wymagania te można jednakowoż spełnić przez zwiększenie udziału arkuszy tkaniny z włókna szklanego w grubości laminatu.

Przez wyeliminowanie arkusza folii miedzianej i wprowadzenie niewielkiej ilości odpowiedniego środka katalitycznego (CAT-10, produkcji Photocircuits Corporation) do roztworów żywicy omówionych w przykładzie I, otrzymuje się uaktywniony laminat nadający się do powlekania warstw przez nanoszenie, zwłaszcza powlekanie otworów. Alternatywnie lub dodatkowo można nanosić lub przyłączać do niepowlekanej powierzchni laminatu warstwę adhezyjną zawierającą katalizator lub środek uaktywniający. Takie katalizatory, aktywatory, sensybilizatory oraz warstwy adhezyjne są znane i omówione np. w opisach patentowych Stanów Zjedn. Ameryki nr nr 3625758, 3600330, 3546009, 3226256. Zamiast folii miedzianej można stosować w laminatach według wynalazku arkusz folii aluminiowej anodyzowanej kwasem fosforowym. Strawianie anodyzowanej folii aluminiowej daje powierzchnię, która wiąże się z nanoszonymi warstwami obwodów drukowanych. Folia anodyzowana omówiona jest w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 3620933.

Zastrzeżenia patentowe

1. Laminaty wysokociśnieniowe z impregnowanych żywicami warstw bawełnianych, papierowych lub warstw z tkanin szklanych, **znamienne tym**, że zawierają zespolony w jednorodną całość układ warstw zewnętrznych z impregnowanej żywicy epoksydową tkaniny szklanej oraz impregnowanej ży-

wicą warstwy rdzeniowej utwardzonej z arkusza włóknistego papieru o włóknach złożonych zasadniczo z osadzonych z zawiesiny wodnej włókien celulozowych, przy czym arkusz papierowy przełożony jest lub umieszczony pomiędzy określonymi powyżej warstwami zewnętrznymi.

2. Laminaty według zastrz. 1, **znamienne tym**, że posiadają przynajmniej jedną z warstw zewnętrznych, do których przyłączona jest folia metalowa.

3. Laminaty według zastrz. 2, **znamienne tym**, że jako folię metalową zawierają folię miedzianą.

4. Laminaty według zastrz. 1, **znamienne tym**, że posiadają warstwę rdzeniową, którą tworzy szereg impregnowanych żywicą arkuszy papierowych, przy czym włókna tworzące papier składają się zasadniczo z rozwłóknionej celulozy drzewnej o średniej długości włókien 0,5—5,0 mm.

5. Laminaty według zastrz. 4, **znamienne tym**, że posiadają arkusze papierowe pokryte warstwą żywicy fenolowej, na której odłożona jest żywica epoksydowa.

6. Laminaty według zastrz. 4, **znamienne tym**, że posiadają warstwy zewnętrzne impregnowane żywicą epoksydową, utwardzaną utwardzaczem aminowym i arkusze papierowe impregnowane żywicą epoksydową, utwardzane utwardzaczem bezwodnikowym.

7. Laminaty według zastrz. 6, **znamienne tym**, że jako utwardzacz aminowy zawierają dwucyjano-dwuamid.

8. Laminaty według zastrz. 6, **znamienne tym**, że jako utwardzacz bezwodnikowy posiadają bezwodnik kwasu sześciochloroendometylenoczworowodorofalowego.

9. Laminaty według zastrz. 1, **znamienne tym**, że jako żywicę epoksydową w warstwach zewnętrznych posiadają bromowaną żywicę epoksydową.

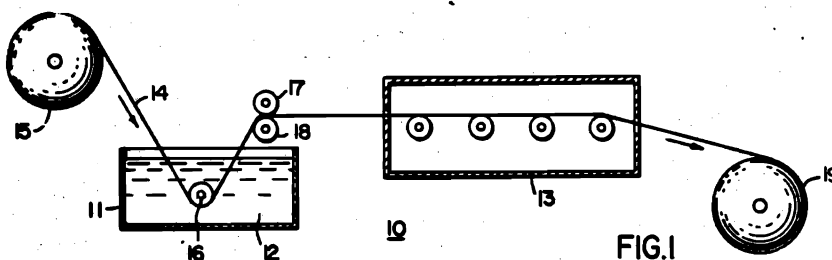


FIG. 1

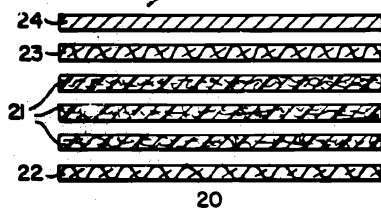


FIG. 2

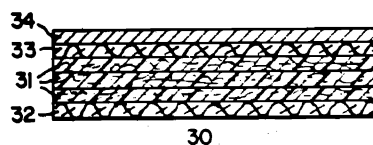


FIG. 3