



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **280 534 A1**

4(51) C 08 G 8/32

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 326 403 5

(22) 10.03.89

(44) 11.07.90

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

(72) Döhning, Dieter, Dr. rer. nat.; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Singer, Klaus, Dr. rer. nat.; Lubisch, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Quast, Otto; Adamski, Rudolf, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von modifizierten PF-Resolen

(55) Verfahren; hochwertige ölmodifizierte PF-Resole; PF-Leiterplattenbasismaterial; hohe Dimensionsstabilität; Alkylierungsmittelmischung; partiell bromiertes Doppelbindungen enthaltendes Öl; reaktive ungesättigte Kohlenwasserstoffe; Styren; ungesättigte Öle; saure Alkylierungskatalysatoren; Alkylierung; Polykondensation; Aufbau einer geordneten polymeren Netzwerkstruktur

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ölmodifizierten PF-Resolen, die vorzugsweise zu hochwertigem Leiterplattenbasismaterial für die Elektrotechnik/Elektronik weiterverarbeitet werden. Ziel der Erfindung ist ein kostengünstiges, in den vorhandenen Anlagen der PF-Harzproduzenten realisierbares Verfahren zur Herstellung von hochwertigen PF-Resolen, die insbesondere zu Leiterplattenbasismaterial mit hoher Dimensionsstabilität, geeignet für die SMD-Technik, verwendet werden können. Erfindungsgemäß wird in einer ersten Verfahrensstufe der phenolische Rohstoff mit einer Alkylierungsmittelmischung aus einem partiell bromierten, Doppelbindungen enthaltenden Öl, einem reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoff und ggf. einem weiteren ungesättigten Öl alkyliert. Dabei werden Strukturen vorgebildet, die bei der Aushärtung der PF-Harzmatrix zu einer geordneten polymeren Netzwerkstruktur führen, deren Folge eine hohe Dimensionsstabilität, aber auch gute dielektrische Kennwerte und eine niedrige Wasseraufnahme sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten PF-Resolen für Leiterplattenbasismaterial durch Umsetzung von Phenol und/oder seinen Homologen mit ungesättigten Ölen und Formaldehyd, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer ersten Verfahrensstufe Phenol und/oder seine Homologen mit einer Alkylierungsmittelmischung, welche aus einem partiell bromierten, Doppelbindungen enthaltenden Öl mit 5 bis 50% Masseanteilen Brom, einem reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoff und ggf. einem weiteren ungesättigten Öl, in einem Mischungsverhältnis von 1:0,05 bis 1, vorzugsweise 0,3:≤ 1 besteht, bei Anwesenheit einer BRÖNSTEDT- oder LEWIS-Säure, bevorzugt einer stark aciden aromatischen Sulfonsäure als Katalysator in einem Verhältnis phenolischer Rohstoff:Säure von 1:0,001 bis 0,1, vorzugsweise 1:0,05, bei Temperaturen zwischen 333 K und 423 K, vorzugsweise bei 353 K in einem Zeitraum von 20 bis 160 min, vorzugsweise 40 min umgesetzt wird und in einer zweiten Verfahrensstufe nach Zugabe von Formaldehyd, eines basischen Katalysators und ggf. weiteren Phenols und/oder seiner Homologen bei einem Gesamtverhältnis von phenolischer Rohstoff:Formaldehyd:basischer Katalysator von 1:0,8 bis 1,8:0,01 bis 0,2 unter Rückfluß kondensiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Alkylierungsmittelmischung als partiell bromierte, Doppelbindungen enthaltende Öle Umsetzungsprodukte von natürlichen Ölen wie Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl und/oder analoge Syntheseprodukte mit Jodzahlen von 50 bis 360 mit Brom im Masseverhältnis Öl:Brom von 25:1 bis 1:1, vorzugsweise 15:1, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Alkylierungsmittelmischung als reaktive ungesättigte Kohlenwasserstoffe Styren, α -Methylstyren, α -Phenylstyren und/oder solche Verbindungen wie Divinylbenzen, Acryl- bzw. Methacrylsäureverbindungen, Alkylvinylether und Dicyclopentadien eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkylierungsmittelmischung weitere ungesättigte Öle, vorzugsweise Tungöl aber auch Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl sowie entsprechende Syntheseprodukte mit Jodzahlen zwischen 50 und 360 enthalten kann.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als phenolische Rohstoffe Phenol, Cresole, Xylenole, Bisphenole, Resorcinol, Alkylphenole, Alkenylphenole oder deren Gemische verwendet werden und zur ersten Verfahrensstufe 35 bis 100% Masseanteile phenolischer Rohstoff, bezogen auf die Gesamtmenge phenolischer Rohstoff, und in der zweiten Verfahrensstufe ≤ 65 Masseanteile dem Ansatz zugefügt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem modifizierten PF-Resol als weitere Modifizierungskomponente Trisarylphosphate und/oder Alkylarylphosphate und/oder niedermolekulare PF-Harze und/oder Aminoharze in einem Verhältnis ölmodifiziertes PF-Resol:Modifizierungskomponenten von 1:0,05 bis 0,5 zugegeben werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bromtungölmodifizierten PF-Resolen, die vorzugsweise zu qualitativ hochwertigen Elektroisolier-Schichtpreßstoffen 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

Elektroisolier-Schichtpreßstoffe auf Basis von PF-Resolen 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, eine zur Einführung hocheffektiver Bestückungstechnologien (SMD) an Bedeutung immer mehr zunehmende hohe Dimensionsstabilität sowie zunehmende Forderungen des Umweltschutzes bei der Entsorgung werden eine Reihe chemischer Modifizierungen der PF-Harzmatrix praktiziert. So wird nach bekannten technischen Lösungen durch Zusatz verschiedener Flammenschutz-Additive, wie Halogen- und/oder Phosphor-Verbindungen, die Brennbarkeit herabgesetzt. Andererseits wird durch Einführung trocknender Öle, insbesondere von Tungöl, die Stanzbarkeit verbessert. Der Nachteil der eingesetzten ölmodifizierten PF-Resole liegt darin, daß damit hergestellte Elektroisolier-Schichtpreßstoffe nicht alle an sie gestellten 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 225669 und DD-WP 230709 dadurch umgangen, daß die zur Flexibilisierung verwendeten Öle partiell bromiert werden, wodurch bereits bei niedrigen Bromgehalten im Laminat Schwerbrennbarkeit Stufe VO nach dem UL-94-Test erreicht wird, ohne daß weitere Flammenschutzmittel, wie z. B. die derzeit wegen ihrer Neigung zur Bromdioxin-Bildung in Verruf geratene halogenierten Diphenylether, verwendet werden müssen. Dabei wird so verfahren, daß zunächst ein trocknendes Öl wie Leinöl, Rapsöl aber bevorzugt Tungöl in einer Additionsreaktion mit elementarem Brom umgesetzt wird. Die Brommenge wird so bemessen, daß nur ein geringer Teil der verfügbaren Doppelbindungen in Reaktion tritt. Das partiell bromierte Öl oder eine Mischung eines partiell bromierten Öles mit weiteren trocknenden Ölen wird in einer der PF-Harzcondensation vorgelagerten Verfahrensstufe, der Adduktbildung, unter sauren Bedingungen mit dem phenolischen Rohstoff umgesetzt (Alkylierung). Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die geringe Lagerstabilität von partiell bromiertem Tungöl oder von Mischungen eines partiell bromierten Öles mit Tungöl. Es wurde gefunden, daß die nicht mit Brom umgesetzten cis-Doppelbindungen der α -Eläostearinsäureketten unter dem Einfluß des Broms zur stabileren trans-Konfiguration isomerisieren. So wird öliges Triglycerid der α -Eläostearinsäure (Hauptbestandteil des Tungöls) sukzessive in das Triglycerid der β -Eläostearinsäure (all-trans-Konfiguration) überführt. Dieses als β -Eläostearin bezeichnete Triglycerid ist ein kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 335 K, der nach Überschreiten der Sättigungskonzentration je nach Brommenge bereits nach wenigen Tagen aus dem Öl ausfällt. Das führt zu erheblichen technischen Aufwendungen bei Lagerung und Transport, da dafür gesorgt werden muß, daß der auskristallisierte Feststoff durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wird. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß nur bei Verwendung hochwertiger phenolischer Rohstoffe (hoher Anteil an m-Cresol) die erforderlichen guten dielektrischen Kennwerte erhalten werden können (z. B. dielektrischer Verlustfaktor nach Wärmelagerung $\leq 0,05$, Oberflächenwiderstand nach Wärmelagerung $\geq 1 \times 10^8$). Bei Verwendung des billigeren Phenols werden die genannten Werte nicht erreicht.

Generell kann gesagt werden, daß Schichtpreßstoffe mit guten dielektrischen Eigenschaften erhalten werden, wenn als phenolischer Rohstoff bei der PF-Harzherstellung nicht das billige Phenol, sondern hochwertige, jedoch schwer verfügbare und kostenaufwendige Cresolgemische verwendet werden. Die Ursache ist darin zu sehen, daß beim Cresol der Anteil an phenolischen Hydroxylgruppen im Harz verringert und so eine Hydrophobierung erreicht wird.

Es gibt weiterhin eine Reihe von Verfahren, in denen Phenolresole mit ungesättigten Verbindungen modifiziert werden, z. B. mit Isopropenylphenol, um eine Hydrophobierung zu erreichen. In diesem Zusammenhang sind die Patentschriften RO-PS 64799 und RO-PS 79052 von Interesse, in denen zunächst Phenol mit Styren und Tungöl bei Anwesenheit von Schwefelsäure bei 433 K umgesetzt wird. Dieses Addukt wird mit Formaldehyd und Ammoniak zur Umsetzung gebracht. Auf diese Weise erhaltene Harze werden mit Epoxidharzen abgemischt und führen zu Schichtpreßstoffen mit verbesserten dielektrischen Eigenschaften. Ein großer Nachteil liegt darin, daß die erhaltenen Lamine nicht schwerbrennbar (VO oder V1 nach UL 94) sind.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein kostengünstiges, in den vorhandenen Anlagen der PF-Harzproduzenten realisierbares Verfahren zur Herstellung von hochwertigen PF-Resolen zu entwickeln, das die Nachteile der bekannten technischen Lösungen beseitigt. Insbesondere soll das Verfahren zu PF-Harzen führen, die zur Herstellung von kaltstanzbarem, schwerbrennbarem Leiterplatten-Basismaterial mit hoher Dimensionsstabilität, geeignet für die SMD-Technik, verwendet werden kann. Das Verfahren soll sich außerdem durch eine verbesserte Energie-, Zeit und Materialökonomie auszeichnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von modifizierten PF-Resolen, wobei eine Alkylierungsmittelmischung aus einem partiell bromierten, Doppelbindungen enthaltenden Öl und einem reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoff zur sauer katalysierten Alkylierung des phenolischen Rohstoffes eingesetzt und die Ölkomponente sowie der ungesättigte Kohlenwasserstoff vollständig, jedoch ohne Mehrfachalkylierung eingebaut wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer ersten Verfahrensstufe Phenol und/oder seine Homologen mit einer Alkylierungsmittelmischung, welche aus einem, partiell bromierten, Doppelbindungen enthaltenden Öl mit 5 bis 50% Masseanteilen Brom, einem reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoff und ggf. einem weiteren ungesättigten Öl in einem Mischungsverhältnis von 1:0,05 bis 1, vorzugsweise $0,3 \leq 1$ besteht, bei Anwesenheit einer BRÖNSTEDT- oder LEWIS-Säure, bevorzugt einer stark aciden aromatischen Sulfonsäure als Katalysator in einem Verhältnis phenolischer Rohstoff:Säure von 1:0,001 bis 0,1, vorzugsweise 1:0,05 bei Temperaturen zwischen 333 und 423 K, vorzugsweise bei 353 K in einem Zeitraum von 20 bis 160 min, vorzugsweise 40 min umgesetzt wird. Anschließend wird in einer zweiten Verfahrensstufe nach Zugabe von Formaldehyd, eines basischen Katalysators und gegebenenfalls weiteren Phenols und/oder seiner Homologen 30 bis 150 min, vorzugsweise 50 min unter Rückfluß kondensiert. Das Gesamtverhältnis phenolischer Rohstoff:Ölkomponente:Formaldehyd:basischer Katalysator beträgt 1:0,1 bis 0,5, vorzugsweise 0,3:0,8 bis 1,8:0,01 bis 0,2. 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 Lösungsmitteln 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 als weitere Modifizierungskomponenten Triarylphosphate und/oder niedermolekulare PF-Harze und/oder Aminoharze in einem Verhältnis ölmodifiziertes PF-Resol:Modifizierungskomponenten von 1:0,05 bis 0,5 zugegeben werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als phenolische Rohstoffe alle zur PF-Harzherstellung üblichen Phenole, z. B. Phenol einschließlich Phenol-Wasser-Mischungen, Cresole, Alkylphenole, Alkenylphenole, Cashewnußschalenöl, Resorcin, Bisphenole sowie Gemische dieser Phenole geeignet.

Die Alkylierungsmittelmischung besteht aus partiell bromierten, Doppelbindungen enthaltenden Ölen, die Umsetzungsprodukte von natürlichen Ölen wie Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl und/oder analogen Syntheseprodukten mit einer Iodzahl

von 50 bis 360 mit Brom darstellen sowie reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Styren, α -Methylstyren, α -Phenylstyren, Divinylbenzen, Acryl- bzw. Methacrylsäureverbindungen, Alkylvinylether und Dicyclopentadien und ggf. aus trocknenden Ölen wie Tungöl, Leinöl, Rapsöl, Oiticicaöl, Rizinusöl.

Überraschend wurde gefunden, daß sich die auf erfindungsgemäße Weise zusammengesetzte Alkylierungsmittelmischung durch eine hohe Lagerstabilität auszeichnet. Entsprechend dem allgemeinen Kenntnisstand war nicht zu erwarten, daß die erfindungsgemäß eingesetzten reaktiven ungesättigten Kohlenwasserstoffe Isomerisierungsvorgänge in partiell bromierten Ölen mit Eläostearinsäureanteilen inhibierend beeinträchtigen können.

Es ist Stand des Wissens, daß bei ungesättigten, Halogen enthaltenden Verbindungen Isomerisierungsprozesse nach radikalischen Mechanismen verlaufen, die durch Zusatz von Radikalinhibitoren gebremst werden können. Entgegen der Erwartung zeigen jedoch eingeführte und häufig verwendete Radikalinhibitoren wie z. B. Phenol, Alkylphenole, Hydrochinon, Dihydroxybenzochinon sowie Produkte mit Markennamen keine Wirkung. Die erfindungsgemäß eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffe verlangsamen dagegen signifikant die Isomerisierung der α -Eläostearinsäureketten (Lage der Doppelbindungen: 9cis, 11trans, 13trans) in die β -Form (all trans), wie mittels Gaschromatographie belegt werden kann. Bei bromiertem Tungöl mit 15 % Masseanteilen Brom ohne weitere Zusätze erfolgt etwa 20 Tage nach Bromierung ein Ausfall des Feststoffes β -Eläostearin, wenige Tage danach ist das gesamte Produkt erstarrt.

Werden dem Bromtungöl beispielsweise 20 % Masseanteile Styren zugefügt, so kann selbst nach 6 Monaten Lagerung nur eine geringfügige Änderung des Verhältnisses von α : β -Isomer beobachtet werden, es kommt zu keinem Ausfall eines Feststoffes. Wird diese Alkylierungsmittelmischung mit Phenol bei Anwesenheit eines sauren Katalysators umgesetzt, so reagiert Phenol nach den Regeln der electrophilen Substitution in o- und p-Position zur phenolischen Hydroxylgruppe mit den ungesättigten Verbindungen, ebenso treten aber auch die phenolischen Hydroxylgruppen unter Ausbildung von Phenoletthern in Reaktion. Mit Erhöhung des Anteils an ungesättigten Verbindungen, bezogen auf den Phenolanteil im PF-Harz, muß sich demnach bei vollständigem Umsatz der ungesättigten Verbindungen der Anteil an Phenoletthern erhöhen. Außerdem ist bekannt, daß mit steigendem Anteil an ungesättigten Verbindungen mit hoher Doppelbindungsaktivität mehrfach alkylierte Phenole auftreten. Solche mehrfach alkylierten Phenole bilden bei der Polykondensation mit Formaldehyd einerseits vorzeitig vernetzte Strukturen, deren Folge eine vom Harzhersteller gefürchtete Gelierung des Ansatzes sein kann, sie führen aber auch zu starker molekularer Uneinheitlichkeit der PF-Oligomeren. Sowohl der erhöhte Anteil an o- und p-substituierten Phenolen, die deutlich reaktionsträger als Phenol oder m-substituierte Phenole sind und somit eine Verlängerung der Harzkondensationszeit erfordern, als auch Phenoletther, die in die PF-Harzmatrix überhaupt nicht eingebunden werden und außerdem die aus Mehrfachalkylierung resultierenden PF-Oligomeren sollten bewirken, daß bei Verarbeitung dieser Harze PF-Leiterplatten-Basismaterial mit verringerten Gebrauchswerteigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Dimensionsstabilität, erhalten wird. Entgegen dieser allgemein vertretenen Auffassung zum Reaktionsablauf (u. a. Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, Bd. 18, 4. Aufl. 1979, S. 191–214; Singer, K., Dissertation A, FB Chemie der AdW der DDR, Berlin 1986) wurde jedoch gefunden, daß insbesondere bei Verwendung stark acider Katalysatoren wie z. B. p-Toluensulfonsäure, Nitrobenzonsulfonsäure oder eines sulfonierten Novolakes zur Alkylierungsreaktion bei Temperaturen zwischen 333 bis 423 K, besonders aber bei Temperaturen kleiner als 373 K, bei Verwendung der erfindungsgemäßen Alkylierungsmittelmischung Strukturen vorgebildet werden, die bei der anschließenden Polykondensationsreaktion, die eine Copolykondensation von alkylierten Phenolen mit Phenol und Formaldehyd darstellt, über den Weg der Harzkondensation, Imprägnierung/Vortrocknung des Trägermaterials, Schichtpreßstoffherstellung zu einer geordneten polymeren Netzwerkstruktur führen. Voraussetzung ist die Erfüllung folgender Kriterien:

- Ölkomponente und reaktiver ungesättigter Kohlenwasserstoff müssen bereits bei der Alkylierungsreaktion vollständig umgesetzt sein;
- bei der Alkylierungsreaktion müssen Strukturen vorgebildet werden, bei denen durchschnittlich pro Eläostearinsäuretriglycerid 4 bis 6 Phenolmoleküle gebunden sind;
- es dürfen keine Mehrfachalkylierungen erfolgen.

Werden diese Kriterien erfüllt, so führt das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte PF-Resol zu Basismaterial FR2-VO mit hohen Gebrauchswerteigenschaften, wobei eine hohe Dimensionsstabilität aber auch eine geringe Wasseraufnahme und gute dielektrische Kennwerte auch bei Verwendung von Phenol besonders hervorzuheben sind.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand von drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Herstellung der Alkylierungsmittelmischung:

170 kg Tungöl werden unter starkem Rühren langsam mit 30 kg Brom versetzt. Die Bromzugabe erfolgt im Verlaufe einer Stunde, durch Kühlung wird die Bromierungstemperatur zwischen 293 und 303 K gehalten. Anschließend werden 100 kg Styren zugesetzt. Die so hergestellte Mischung weist eine Lagerstabilität von größer 6 Monaten auf.

PF-Harzherstellung:

In einem PF-Harzapparat werden 470 kg Phenol mit 1,5 kg p-Toluensulfonsäure verrührt. Anschließend werden 240 kg der Alkylierungsmittelmischung zugefügt, es wird auf 353 K erwärmt und 50 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Umsetzungsprodukt weist folgende Kennwerte auf (Bestimmung mittels GC): Phenol 57 %, Styren 0 %, Tungöl (als Eläostearinsäuremethylester) 0 %. Danach werden 415 kg Formalin (37 %ig) und 34 kg wäßrige Ammoniaklösung (25 %ig) zugesetzt. Die Kondensation erfolgt 70 min unter Rückfluß. Schließlich wird das im Ansatz befindliche Wasser unter Vakuum abdestilliert (Festharzkennwerte: B-Zeit 8,3 min, Phenol 10,3 %, freier Formaldehyd < 1 %). Dem Festharz werden 190 kg Tricresylphosphat zugesetzt, anschließend erfolgt das Lösen in 165 kg Methanol und 160 kg Toluol.

Kennwerte der Harzlösung:

B-Zeit	11,4 min
Viskosität (293 K)	235 mPa · s
Festkörpergehalt	59 %

Bei Verwendung dieser Harzlösung zur Imprägnierung von bereits vorimprägniertem Baumwollinterspapier werden folgende Basismaterialeigenschaften ermittelt:

Kennwerte	Norm	ermittelt
UL-94-Test		
(Nachbrenndauer, s/S'ufe)	$\leq 50/V0$	27/V0
Elementaranalyse (%) (Br/P)	—	1,5/1,1
Wölbung (mm) (nach 30 min 423 K)	≤ 1	0,4
Schrumpfung (längs/quer $\times 10^{20}$ %)		
(nach 30 min 423 K)	$5 \pm 3/9 \pm 4$	5/8
Stanzverhalten (DIN 40802)	$\leq 2,0$	1,5
Wasseraufnahme (DIN 40802), (%)	$\leq 0,75$	0,59
Dielektrischer Verlustfaktor		
(96/40/93)	$\leq 0,05$	0,042
Oberflächenwiderstand (Ohm)		
(96/40/93)	$\geq 5 \cdot 10^{10}$	$5,5 \cdot 10^{10}$
Lötbadbeständigkeit (s) (bei 535 K)	≥ 10	49

Beispiel 2

470 kg Phenol werden mit 3,0 kg eines sulfonierten Novolakes (mittlere Molmasse 763) verrührt und anschließend mit einer Mischung aus 75 kg Tungöl, 75 kg bromiertem Rapsöl (25 % Masseanteile Brom) und 100 kg Styren versetzt. Nach Erwärmen auf 353 K läßt man 60 min reagieren, fügt dann 415 kg Formalin (37 %ig) und 30 kg Triethylamin zu und läßt 80 min unter Rückfluß kondensieren. Das im Ansatz befindliche Wasser wird im Vakuum abdestilliert. Das Festharz wird mit 190 kg Tricresylphosphat versetzt und in 170 kg Methanol und 150 kg Methylethylketon gelöst.

Festharzkennwerte:	B-Zeit	7,9 min
	Phenol	11,8 %
	freier Formaldehyd	1,4 %
Harzlösung:	B-Zeit	12,8 min
	Viskosität (293 K)	265 mPa · s
	Festkörpergehalt	64 %

Beispiel 3

124 kg m/p-Cresol (Gehalt an m-Cresol 50 %) und 0,4 kg Nitrobenzensulfonsäure werden 5 min verrührt, anschließend erfolgt die Zugabe von 81 kg der in Beispiel 1 beschriebenen Alkylierungsmittelmischung. Die Reaktionsmischung wird auf 353 K aufgeheizt und 45 min bei dieser Temperatur belassen. Ohne Zwischenkühlung erfolgt die Zugabe von 16 kg Nonylphenol, 100 kg wäßriger Formalinlösung (37 %ig) und 9 kg Triethylamin. Nach 60 min Kondensation unter Rückfluß werden 70 kg Tricresylphosphat zugesetzt, worauf mit der Abdampfung des Wassers begonnen wird. Dabei wird zunehmend Vakuum angelegt. Das in Methanol gelöste PF-Resol weist folgende Kennwerte auf:

B-Zeit	10,2 min
Viskosität (293 K)	210 mPa · s
Festkörpergehalt	58 %
Gehalt an Phenolen	6 %
Gehalt an freiem Formaldehyd	1 %

Bei Verwendung der Harzlösungen von Beispiel 1 und 3 zur Imprägnierung von Baumwollinterspapier werden Basismaterialeigenschaften ermittelt, wie sie in Beispiel 1 angegeben sind.