



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 223 155 A1

4(51) C 08 G 14/06
C 08 G 8/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G./ 262 235 1

(22) 24.04.84

(44) 05.06.85

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

(72) Goetzky, Peter, Dr. rer. nat.; Döring, Dieter, Dipl.-Chem.; Fielitz, Ilse, Dipl.-Chem.; Grubits, Reinhard; Hitzer, Hannelore, Dr. rer. nat.; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Quast, Otto, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Imprägniermischungen auf Phenolharz-Basis

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Imprägniermischungen auf Phenolharz-Basis, die für das Imprägnieren von Elektroisolier-Schichtpreßstoffen verwendet werden. Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Imprägniermischungen, die von kostengünstigen Rohstoffen ausgeht, und die Fertigung von kaltstanzbaren, flammwidrigen Schichtpreßstoffen ermöglicht. Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von Imprägniermischungen, die Stickstoffe als flammwidrig wirkende Komponente chemisch gebunden enthalten, wobei die Imprägniermischungen eine ausreichende Lagerstabilität besitzen und beim Aushärten des imprägnierten Materials eine geordnete makromolekulare Struktur aufgebaut wird. Erfindungsgemäß werden die Imprägniermischungen in mehreren Verfahrensschritten auf den bekannten Reaktoranlagen hergestellt, wobei Formaldehyd mit Phenol und/oder Cresol und/oder mit ungesättigten pflanzlichen Ölen alkylierten Phenolen in einem Molverhältnis von 10 bis 12:10 gemischt werden und die Zugabe eines Katalysators sowie der Modifizierungskomponenten anschließend erfolgt.

Verfahren zur Herstellung von Imprägniermischungen auf Phenolharz-Basis

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Imprägniermischungen auf Phenolharz-Basis, die für das Imprägnieren von flächigen Trägermaterialien angewendet werden, worauf anschließend das imprägnierte und vorgetrocknete Material für die Fertigung von kaltstanzbaren, flammwidrigen Schichtpreßstoffen eingesetzt wird, die in der Elektrotechnik und Elektronik für gedruckte Schaltungen oder als Isolationsmaterial Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Schichtpreßstoffe für die Elektrotechnik und Elektronik sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Sie bestehen aus Papier- oder Gewebelagen, die mit elektrisch isolierenden organischen Bindemitteln, z.B. Phenolharze, Epoxydharze, Silikone, imprägniert sind. Wegen des günstigen Gebrauchswert-Kosten-Verhältnisses haben Phenolharze und cellulosehaltige Trägermaterialien als Komponenten der Schichtpreßstoffe besondere Bedeutung. Ein erheblicher Teil der Schichtpreßstoffe wird als Basismaterial für gedruckte Schaltungen verwendet. In diesem Fall wird das Material bereits während des Verpressens ein- oder beidseitig mit dünnen Metallschichten, hauptsächlich Kupfer, versehen. Die Herstellung der Elektroisolier-Schichtpreßstoffe erfolgt in der Praxis durch kontinuierliches Imprägnieren bzw. Lackieren von Papier- oder Gewebefolien. Das imprägnierte Material wird einer Wärmebehandlung unterzogen, wobei die Lösungsmittel verdunsten und das organische Bindemittel in begrenztem Umfang anhärtet. Es gehört

zum Stand der Technik, den zum Imprägnieren verwendeten Phenolharzlösungen weitere Modifizierungskomponenten zuzusetzen wie z.B. niedrigmolekulare Phenolharze, Weichmacher und Flammschutzmittel, um bestimmte Grundtypen von Schichtpreßstoffen zu erhalten. Je nach der gewünschten Dicke des Schichtpreßstoffes wird eine entsprechende Anzahl von Bögen dieser sogenannten Prepregs aufeinandergestapelt und unter Anwendung von Druck und Hitze verpreßt, wobei das Harz vollständig aushärtet. Häufig wird bereits während des Verpressens die Metallfolie aufkaschiert.

In den letzten Jahren sind die Anforderungen an die Elektroisolier-Schichtpreßstoffe sprunghaft gestiegen. Von den Anwendern elektronischer Geräte wird eine hohe Zuverlässigkeit gefordert. Aus der Tendenz der Miniaturisierung resultiert auch für die phenolharzgebundenen Schichtpreßstoffe die Notwendigkeit zu hoher Dimensionsstabilität. Letztere muß z.B. während des Zuschneidens der Tafeln gewährleistet sein. Hier wirkt es sich günstig aus, wenn das Material kaltstanzbar ist, da ein Stanzen von erwärmten Platten in der Regel zu Maßungenauigkeiten führt, hervorgerufen durch ungleichmäßiges Ausdehnen in verschiedenen Richtungen. Die Kaltstanzbarkeit von Schichtpreßstoffen wird z.B. durch Modifizierung mit ungesättigten pflanzlichen Ölen oder anderen Modifizierungskomponenten mit flexibilisierender Wirkung erreicht. Für viele Einsatzgebiete, z.B. für Konsumgüter der elektronischen Industrie, werden aus Sicherheitsgründen flammwidrige Schichtpreßstoffe benötigt. Auf hochwertige Qualitäten wird die Klassifikation nach der Prüfvorschrift 94 der Underwriter Laboratories angewendet. Von den Anwendern wird gegenwärtig in der Regel die Stufe V1, jedoch zunehmend auch die höchste Stufe VO gefordert. Aus der Vielzahl der Testmethoden findet die Bestimmung des Sauerstoffindex breite Anwendung. Der Kennwert entspricht dem Prozentgehalt Sauerstoff in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch, in dem das Material unter standardisierten Bedingungen kerzenähnlich brennt und nach 3 Minuten erlischt. Hochflammwidrige Materialien weisen Kennwerte über 30 % auf.

Bekannte technische Lösungen, die die gewünschte Schwerentflammbarkeit erreichen, setzen den zur Imprägnierung verwendeten Phenolharzlösungen Brom enthaltende Substanzen, z.B. bromierte Diphenylether oder Tetrabromdian, zu. Die erhaltenen Schichtpreßstoffe weisen gute Eigenschaften auf.

Die zur Erzielung der Flammwidrigkeitsstufe VO erforderlichen

Mengen der relativ teuren Bromverbindungen sind jedoch sehr hoch, wenn keine weiteren Flammenschutzmittel zugesetzt werden. Die Einsatzmenge kann in gewissem Umfang reduziert werden, wenn man Phosphor enthaltende organische Verbindungen zugibt.

- 5 Es ist weiter bekannt, daß man polymere Werkstoffe mit flammwidrigen Eigenschaften erhält, wenn Stickstoff und Phosphor enthaltende Substanzen zugesetzt werden. Das ist auch bei Elektroisolier-Schichtpreßstoffen bereits genutzt worden. Der Einsatz organischer Phosphorsäureester wird im US-PS 14.39.036 beschrieben. Ihre Anwendung für Schichtpreßstoffe ist sehr verbreitet, 10 allerdings vorrangig mit dem Ziel der Flexibilisierung. Die Einführung von Stickstoff in Phenolharze ist bei Preßmassen mit Melaminharzen erfolgreich gelungen. Die für die Modifizierung von Preßmassen verwendeten Melaminharze sind jedoch in den üblichen Imprägnierlösungen nicht löslich. Führt man die Kondensation der Melaminharze nur so weit, daß sie noch löslich sind, 15 so weisen sie eine sehr geringe Lagerstabilität auf und sind in der Regel mit dem relativ hydrophoben Phenolharzen nur begrenzt mischbar. Deshalb hat man Cellulosepapier in einer ersten Stufe mit Melaminharz oder einer Kombination aus niedrigmolekularem 20 Phenolharz und Melaminharz vorimprägniert und in einer zweiten Stufe das hydrophobe, mit Holzöl und Tricresylphosphat modifizierte Phenolharz aufgebracht (KNOP/SCHEIB, Phenolic Resins, 1981, Seite 174). Eine Zweistufenimprägnierung bedeutet jedoch 25 gegenüber dem Stand der Technik einen Produktivitätsverlust.

- Wandelt man die Hydroxymethylgruppen eines Melaminharzes durch Verethern mit Alkoholen in Alkoxymethylgruppen um, so erhält man lagerstabile Produkte, die mit den Imprägnierlösungen mischbar sind. Es wird möglich, soviel Stickstoff einzuführen, daß die 30 Flammwidrigkeitsstufe V0 erreicht wird. Solche Schichtpreßstoffe erreichen jedoch nur einen Teil der in den Normblättern festgelegten Kennwerte. Meist ist die Wasseraufnahme zu hoch und damit die Elektroisolation in feuchter Atmosphäre nicht gewährleistet. Das Material ist spröde, die Lötbadbeständigkeit ist geringer 35 als bei den Standardtypen, und auch die Beständigkeit bei den galvanischen Prozessen der Leiterplattenfertigung befriedigt nicht, insgesamt ist einzuschätzen, daß die Aufgabe, Stickstoff in phenolharzgebundene Schichtpreßstoffe einzuführen und gleichzeitig eine hochproduktive Technologie zu gewährleisten, noch nicht befriedigend gelöst ist.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein einfaches, in den vorhandenen Anlagen der Phenolharzproduzenten realisierbares Verfahren zur Herstellung von Imprägniermischungen auf Phenolharz-Basis zu entwickeln, das von kostengünstigen Rohstoffen ausgeht. Die Imprägniermischungen sollen die kostengünstige Fertigung kaltstanzbarer, flammwidriger Elektroisolier-Schichtpreßstoffe ermöglichen, die alle weiteren in Standards festgelegten Qualitätsparameter erfüllen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Imprägniermischungen auf Phenolharz-Basis, die Stickstoff als flammwidrig wirksame Komponente in einer solchen Form chemisch gebunden enthalten, daß die Mischungen einerseits eine ausreichende Lagerstabilität besitzen und andererseits beim Aushärten des imprägnierten Materials eine geordnete makromolekulare Struktur aufgebaut wird, in die der stickstoffhaltige Baustein regelmäßig eingefügt ist. Die erfindungsgemäßen Imprägniermischungen basieren auf Phenolharzen, die außer den üblichen Zusätzen wie Tris-arylphosphate und/oder bromhaltige Flammenschutzmittel und/oder synthetische polymere Flexibilisatoren sowie Lösungsmittel als besondere Modifizierungskomponente lösliche N-Hydroxybenzyl-Derivate von Stickstoffverbindungen enthalten, die sich von der Kohlensäure ableiten. Solche Stickstoffverbindungen sind vorzugsweise das Melamin und das Dicyandiamid, geeignet sind aber auch andere wie z.B. das Guanidin, oder der Dimethylharnstoff. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden nun die N-Hydroxybenzyl-Derivate der Stickstoffverbindungen nicht als reine Produkte, sondern als Bestandteil eines Gemisches mit Phenolkörpern, die Hydroxymethylgruppen tragen, hergestellt. Das molare Verhältnis der stickstoffhaltigen Komponente zur phenolischen Komponente beträgt 0,1 - 0,4 in Abhängigkeit vom gewünschten Stickstoffgehalt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird in den üblichen Reaktionskesseln der Phenolharzproduktion zunächst Formaldehyd (als 30 - 40 %ige Lösung in Wasser) mit einem Phenol im Molverhältnis von 10 - 12 zu 10 vermischt. Geeignete Phenole sind das Phenol selbst, die handelsüblichen Cresole mit einem Mindestgehalt von 40 % des meta-Isomeren sowie auch mit Holzöl äky-

liertes Phenol bzw. Cresol. Die Mischung wird auf 360 K erwärmt. Ist diese Temperatur erreicht, wird ein basischer Katalysator zugegeben, der die Addition von Formaldehyd an das Phenol einleitet, die unter Bildung von Hydroxymethylgruppen erfolgt. Es weicht von der üblichen Verfahrensweise der Synthese von Resolen aus Phenolen und Formaldehyd ab, die Katalysatorzugabe erst bei 360 K und nicht bereits bei Raumtemperatur vorzunehmen. Damit wird die Bildung von Dimethylenetherstrukturen vermieden, bei der die für den folgenden Reaktionsschritt benötigten Hydroxymethylgruppen teilweise verbraucht werden. Der Katalysator ist so auszuwählen, daß auch die Kondensation der Hydroxymethylgruppen zu Methylenbrücken nur in möglichst geringem Umfang erfolgt. Solche Katalysatoren sind z.B. Magnesiumoxid, Triethylamin und Bariumhydroxid. Die Menge des Katalysators ist so zu wählen, daß ein p_H -Wert von 5,5 - 7,5, vorzugsweise von 6,0 - 6,5 eingestellt wird. Dieser Wert hat sich sowohl für den Ablauf der Reaktion zwischen Formaldehyd und dem Phenol als auch für die nachfolgende Umsetzung mit der Stickstoffverbindung als besonders günstig erwiesen. Die chemische Umsetzung setzt sofort nach der Zugabe des Katalysators ein. Die Temperatur steigt rasch auf ca. 370 K an. In der Folge wird die Reaktionsmischung durch leichtes Erwärmen am Sieden gehalten, bis der Gehalt an freiem Formaldehyd unter 1 % abgesunken ist. Dann wird rasch auf 340 K gekühlt und 1 - 4 Mol der Stickstoffverbindung zugegeben. Es wird solange bei 340 K kondensiert, bis sich die Stickstoffverbindung gelöst hat und eine klare Lösung entstanden ist. Sie enthält 1 - 4 Mol des N-Hydroxybenzyl-Derivates der Stickstoffverbindung sowie 9 - 6 Hydroxymethylgruppen tragende Phenolkörper. Die Hydroxymethylgruppen sind, wie aus der Chemie des Phenols bekannt ist, nicht gleichmäßig verteilt, d.h. es liegen nebeneinander Phenolkörper mit ein, zwei und drei Hydroxymethylgruppen und in geringem Umfang auch freies Phenol ohne Hydroxymethylgruppen vor. Die mittlere Anzahl der Hydroxymethylgruppen je Phenolkörper beträgt 1,0 - 1,2.

Nach Auflösung der Stickstoffverbindung wird der Reaktionskessel evakuiert, bis sich ein Vakuum von 5 - 10 kPa eingestellt hat. Dabei sinkt die Innentemperatur auf ca. 315 K und das mit dem Formaldehyd eingebrachte sowie das durch Kondensationsreaktionen entstandene Wasser destilliert ab. Gegen Ende der Entwässerung läßt man die Sumpftemperatur für kurze Zeit bis auf

350 K ansteigen.

Zu dem entwässerten zähflüssigen Produkt werden nun die bekannten Lösungsmittel und Modifizierungskomponenten zugemischt, wobei eine Imprägniermischung erhalten wird, die, bezogen auf

1 Mol des N-Hydroxybenzyl-Derivates der Stickstoffverbindung die folgenden Bestandteile enthält:

- 1,5 - 9 Mol Phenolkörper, die überwiegend Hydroxymethylgruppen tragen und gegebenenfalls mit Holzöl alkyliert sind,

- 150 - 300 g Tris-arylphosphate wie z.B. Trisresylphosphat oder Diphenylcresylphosphat

- 0 - 100 g organische Bromverbindungen wie bromierte Diphenylether, oder Tetrabromdian, vorzugsweise Pentabromdiphenylether

- 100 - 400 g Lösungsmittel, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Methylglykol und/oder Toluol

- 0 - 250 g synthetische polymere Flexibilisatoren wie z.B. Polyvinylbutyral, oder Butadien-Acrylnitril-Copolymere.

Es ist in der Praxis verbreitet, zur Imprägnierung von flächigen Trägermaterialien Mischungen von Resolen einzusetzen, die sich hinsichtlich ihres Kondensationsgrades und ihrer Hydrophilie unterscheiden. Das ist auch bei der erfindungsgemäßen Imprägniermischung anwendbar. Hier können weitere handelsübliche Resole, z.B. mit Holzöl modifizierte Resole, Ammoniak-Resole oder Magnesiumoxid-Resole im Mengenverhältnis 1 zu 1 - 1,5 zugemischt werden. Die erfindungsgemäßen Imprägniermischungen und ihre Abmischungen besitzen eine den Anforderungen entsprechende Lagerstabilität. Die Viskositätszunahme bei mehrmonatiger Lagerung ist gering und nicht höher als bei anderen Phenolharzlösungen.

Die erfindungsgemäßen Imprägniermischungen können für das Tränken von flächigen Trägermaterialien wie z.B. Cellulosepapiere, vorzugsweise Baumwollinterspapier, aber auch von Glas- oder Synthesefaservliesen sowie von entsprechenden Geweben eingesetzt werden. Bei der Imprägnierung der flächigen Trägermaterialien kann auf den in der industriellen Praxis üblichen kontinuierlichen Tränk- und Trockenanlagen einstufig gearbeitet werden, jedoch ist auch die Kombination mit einer Vorimprägnierstufe möglich. Die Reaktivität der erfindungsgemäßen Imprägniermischungen ist so hoch, daß auf kontinuierlichen Anlagen mit hohen Durchlaufgeschwindigkeiten gearbeitet werden kann.

Das erhaltene Prepregmaterial wird in üblicher Weise zugeschnitten und die entsprechend der gewünschten Dicke erforderliche Anzahl der Lagen unter Druck und bei erhöhter Temperatur verpreßt. Dabei kann im selben Arbeitsgang eine klebstoffbeschichtete Kupferfolie aufkaschiert werden.

Die mit der erfindungsgemäßen Herstellung erzielte Einführung von chemisch gebundenen Stickstoff in den Schichtpreßstoffen bewirkt eine hohe Flammwidrigkeit. Das Brandverhalten entspricht der Stufe V 1, bei mehr als 3 - 4% Stickstoff der Stufe V 0.

Die Sauerstoffindices erreichen Werte von 30 bzw. 33%. Wird die Imprägniermischung ohne Zusatz von Bromverbindungen hergestellt, so entstehen im Falle eines Brandes keine korrodierend wirkenden Gase. Werden organische Bromverbindungen zugesetzt, so weisen die Schichtpreßstoffe bereits bei einem Gehalt von ca. 1 %, d.h. einem außerordentlich niedrigen Zusatz an Bromverbindungen, die Flammwidrigkeitsstufe V 0 auf.

Es war nicht ohne weiteres zu erwarten, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Imprägniermischung eine ausreichende Lagerstabilität besitzt und sich zu Schichtpreßstoffen mit hochwertigen Eigenschaften verarbeiten läßt. Melamin oder Dicyandiamid enthaltende Harze härten in der Regel wesentlich schneller aus als Phenolharze, so daß sowohl die Lagerfähigkeit der Mischung als auch die Ausbildung einer brauchbaren polymeren Matrix zunächst fraglich war. Die niedrige Wasseraufnahme und die weiteren guten Eigenschaftskennwerte der Schichtpreßstoffe belegen, daß die organische Stickstoffverbindung mit den Phenol- und Formaldehyd-Molekülen zu einer regulären makromolekularen Struktur verknüpft sind.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Reaktionskessel werden 97 kg Formalin (37 %ige Lösung, 1200 Mol) und 94 kg Phenol (1000 Mol) vermischt und unter Rühren auf 360 K erwärmt. Beim Erreichen dieser Temperatur wird durch Zusatz von 3 kg Magnesiumoxid ein p_H -Wert von 6,5 eingestellt.

Durch Einsetzen einer kräftigen Reaktion steigt die Temperatur weiter bis zum kräftigen Sieden. Nach 30 Minuten beträgt der Gehalt an Formaldehyd 1,5 % und die Mischung ist im Verhältnis 1 : 3 mit Wasser verdünnbar. Die Reaktionsmischung wird durch

Einleiten von Kühlwasser in den Mantel des Reaktionsgefäßes auf 340 K abgekühlt. Darauf werden 50,4 kg Melamin (400 Mol) zugegeben und bei 340 K solange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist, was in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung des Melamins etwa 10 Minuten dauert. Aus den stöchiometrischen Verhältnissen läßt sich errechnen, daß in der Lösung 92,8 kg N-Hydroxybenzyl-melamin (400 Mol) sowie 90 kg eines Gemisches von Hydroxymethylphenolen enthalten sind.

Durch Anlegen eines Vakuums von 10 kPa wird die Temperatur der Lösung rasch auf 320 K gesenkt und das Wasser abdestilliert, bis die Sumpftemperatur auf 350 K angestiegen ist. Der Rückstand (185 kg) wird in 38 kg Methanol gelöst mit 60 kg Tricresylphosphat verrührt.

Die so erhaltene Imprägniermischung hat eine B-Zeit von 5 : 30 Minuten. Dieser Mischung wurden 300 kg eines handelsüblichen holzölmodifizierten Phenolharz-Resols (in 30% Methanol/Toluen 1 : 1) und 30 kg eines handelsüblichen Vorimprägnierharzes in 30 % Wasser zugegeben. Die B-Zeit betrug 8 Minuten.

Ein Schichtpreßstoff, hergestellt durch Imprägnieren von Baumwollinterspapier und Verpressen des erhaltenen Prepregmaterials bei 425 K und 8 MPa, hatte die folgenden Eigenschaften:

Sauerstoffindex	: 33 %
Flammwidrigkeit	: V 0 entsprechend
korrosive Brandgase	: keine
Kaltstanzbarkeit	: 1,5 (Lochgruppe)
Wasseraufnahme	: 38 mg nach 1d/296 K
Löbadbeständigkeit	: mindestens 60 s
spezifischer Durchgangswiderstand	: $5 \cdot 10^{11}$ Ohm · cm
dielektrischer Verlustfaktor	: erreicht 0,05 bei 340 K (2 kHz)

Beispiel 2

Eine Mischung von 89 kg Formalin (37 %ige Lösung, 1100 Mol) und 108 kg Cresol (Gemisch der meta/para-Isomeren, 1000 Mol) wird unter Rühren auf 360 K erwärmt. Beim Erreichen dieser Temperatur wird durch Zusatz von 1 kg Triethylamin (10 Mol) ein p_H -Wert von 6 eingestellt. Die Mischung wird durch leichtes Erwärmen 45 min am Sieden gehalten. Der Gehalt an Formaldehyd beträgt 0,8 %, die Mischung ist im Verhältnis 1 : 2 mit Wasser verdünnbar. Jetzt wird rasch auf 340 K gekühlt. Dann werden 25,8 kg (300 Mol)

Dicyandiamid zugegeben und solange kondensiert, bis sich das N-(Hydroxymethylbenzyl)-Derivat des Dicyandiamids gebildet hat, was durch Klarwerden der Reaktionsmischung zu erkennen ist. Aus den stöchiometrischen Verhältnissen läßt sich errechnen, daß in der Lösung 62 kg N-(Hydroxymethylbenzyl)-dicyandiamid (300 Mol) sowie 98 kg eines Gemisches von Hydroxymethylcresolen enthalten sind.

Durch Anlegen eines Vakuums von 5 kPa wird die Temperatur der Lösung rasch auf 320 K gesenkt und das Wasser abdestilliert, bis die Sumpftemperatur auf 350 K angestiegen ist. Der Rückstand (160 kg) wird in 30 kg Methylglykol gelöst und mit 90 kg Diphenylcresylphosphat verrührt.

Die so erhaltene Imprägniermischung hat eine B-Zeit von 6 : 50 Minuten.

Dieser Mischung wurden 190 kg eines handelsüblichen Ammoniak-Resols (in 30 % Ethanol) zugesetzt. Die B-Zeit betrug jetzt 7 : 30 Minuten.

Ein Schichtpreßstoff, hergestellt durch Imprägnieren von Glasfaser vlies und Verpressen des Prepregmaterials bei 430 K und 10 MPa, hatte die folgenden Eigenschaften:

Sauerstoffindex	: 34 %
Flammwidrigkeit	: V O. entsprechend
korrosive Brandgase	: keine
Wasseraufnahme	: 20 mg nach 1d/296 K
dielektrischer Verlustfaktor:	erreicht 0,05 bei 360 K (2 kHz)

Beispiel 3

136 kg eines Addukts aus Cresol (1000 Mol) und Holzöl werden mit 89 kg Formalin (als 37 %ige Lösung, 1100 Mol) verrührt und auf 360 K erwärmt. Beim Erreichen dieser Temperatur wird durch Zusatz von 2 kg Bariumhydroxid ein p_H -Wert von 5,5 eingestellt. Die Mischung wird durch leichtes Erwärmen 90 Minuten am Sieden gehalten. Der Gehalt an Formaldehyd beträgt dann 0,9 %. Jetzt wird rasch auf 340 K abgekühlt. Nun werden 12,6 kg Melamin (100 Mol) zugegeben und bei 340 K etwa 30 Minuten lang verrührt. Aus den stöchiometrischen Verhältnissen läßt sich errechnen, daß in der Lösung 24,6 kg N-(Hydroxycresylmethyl)-Melamin sowie 150 kg mit Holzöl alkylierte und Hydroxymethylgruppen tragende Cresole enthalten sind.

- Durch Anlegen eines Vakuums von 5 kPa wird die Temperatur der Reaktionsmischung rasch vermindert und das Wasser abdestilliert. Die Sumpftemperatur soll gegen Ende der Destillation auf 350 K ansteigen. Der Rückstand (175 kg) wird in 75 kg eines Gemisches von Toluol und Methylglykol (1 : 1) gelöst und mit 50 kg Diphenylcresylphosphat, mit 25 kg Butadien-Acrylnitril-Copolymer-Lösung (in 50 % Cyclohexanon) sowie mit 10 kg Pentabromdiphenylether verrührt. Die so erhaltene Imprägniermischung hat eine B-Zeit von 9 : 30 Minuten.
- 10 Ein Schichtpreßstoff, hergestellt durch Imprägnieren von Polyesterweben und Verpressen des erhaltenen Prepregmaterials bei 425 K und 6 MPa weist die folgenden Eigenschaften auf:

Sauerstoffindex	: 32 %
Flammwidrigkeit	: V 1 entsprechend
Kaltstanzbarkeit	: 2 (Lochgruppe)
Wasseraufnahme	: 24 mg nach 1d/296 K
dielektrischer Verlustfaktor	: erreicht 0,05 bei 360 K (2 kHz)
spezifischer Durchgangswiderstand	: $2 \cdot 10^{11}$ Ohm $\cdot$ cm

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Imprägniermischungen auf Phenolharz-Basis, wobei die Phenolharze mit Tris-arylphosphaten und/oder synthetischen polymeren Flexibilisatoren und/oder bromhaltigen Flammenschutzmitteln modifiziert und in Lösungsmitteln gelöst sind, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- Mischen von Formaldehyd mit Phenol und/oder Cresol und/oder mit ungesättigten pflanzlichen Ölen alkylierten Phenolen in einem Molverhältnis von 10 bis 12 : 10 und Erwärmen der Mischung auf 360 K,
- Zugabe eines basischen Katalysators zur Mischung, wobei ein p_H -Wert von 5,5 - 7,5, vorzugsweise 6 - 6,5 eingestellt wird,
- chemische Umsetzung am Rückfluß bis zu einem Formaldehydgehalt von 1 - 1,5 %,
- Abkühlen der Reaktionsmischung auf 340 K, und nachfolgende Zugabe von 1 - 4 Mol einer von der Kohlensäure abgeleiteten Stickstoffverbindung, vorzugsweise von Melamin und/oder Dicyandiamid,
- Kondensation bei 340 K bis zum Vorliegen einer klaren Lösung, die 1 - 4 Mol des N-Hydroxybenzyl-Derivates der Stickstoffverbindung sowie 9 - 6 Mol Hydroxymethylgruppen tragende Phenolkörper enthält
- Abdestillieren des Wassers bei einem Vakuum von 5 - 10 kPa bis zu einer Sumpftemperatur von 350 K,
- Zumischung der bekannten Lösemittel und Modifizierungskomponenten zum Destillationsrückstand, wobei eine Imprägniermischung erhalten wird, die, bezogen auf 1 Mol des N-Hydroxybenzyl-Derivates der Stickstoffverbindung folgende Bestandteile enthält:
 - 1,5 bis 9 Mol Phenolkörper, die überwiegend Hydroxymethylgruppen tragen und gegebenenfalls mit Holzöl alkyliert sind,
 - 150 - 300 g Tris-arylphosphate
 - 0 - 100 g organische Bromverbindungen, vorzugsweise Pentabromdiphenylether

- . 0 - 250 g sythetische polymere Flexibilisatoren
- . 100 - 400 g Lösungsmittel, vorzugsweise Methanol, Methylglykol und/oder Toluol.

- 5 2. Verfahren gem. Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein basischer Katalysator angewendet wird, der vorzugsweise die Addition des Formaldehyds an die Phenole zu Hydroxymethylphenolen beschleunigt, z.B. Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Triethylamin.
- 10 3. Verfahren gem. Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Imprägniermischung weitere bekannte Phenolharz-Resole im Mengenverhältnis 1 zu 1-1,5 zugesetzt werden.