



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 273 642 A1

4(51) C 08 L 61/10
C 08 L 23/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 L / 317 388 1	(22)	30.06.88	(44)	22.11.89
(71)	VEB Sprella-Werke Spremberg, Betriebsteil Plasta Erkner, Berliner Straße 3-8, Erkner, 1250, DD				
(72)	Lubisch, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Fielitz, Ilse, Dipl.-Chem.; Adamski, Rudolf, Dipl.-Chem.; Döhning, Dieter, Dr. sc. nat.; Latka, Gerd, Dipl.-Chem., DD				
(54)	PF-Harz-Bindemittel für kaltstanzbare Elektroisolier-Schichtpreßstoffe				

(55) Phenol, Formaldehyd, Polyethylen, Elektroisolier-Schichtpreßstoff, kaltstanzbar, schwerentflammbar, Polarität, E-Modul

(57) Die Erfindung betrifft ein PF-Harz-Bindemittel für Elektroisolier-Schichtpreßstoffe, die kaltstanzbar sind und durch übliche Flammenschutzmittel schwerentflammbar eingestellt werden können. Ziel der Erfindung ist die kostengünstige Bereitstellung von PF-Harz-Bindemitteln für Elektroisolier-Schichtpreßstoffen mit guten dielektrischen Eigenschaften, wobei die Verarbeitung der Schichtpreßstoffe technisch vorteilhaft erfolgt. Erfindungsgemäß wird dem Vor- und/oder Hauptprägnierharz eines PF-Harz-Bindemittels 5-25 Ma.-%, vorzugsweise 10-15 Ma.-% pulverförmiges Polyethylen mit einer Korngröße < 75 µm und einem Molekulargewicht < 100000 zugegeben.

Patentansprüche:

1. PF-Harz-Bindemittel für kaltstanzbare Elektroisolier-Schichtpreßstoffe, bestehend aus in bekannter Weise hergestelltem niedermolekularem, wäßrigem Vorimprägnierharz, modifiziertem Hauptimprägnierharz und üblichen Zusatzstoffen, wie Flammenschutzmitteln und Weichmachern, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem PF-Harz-Bindemittel 5-25 Ma.-%, vorzugsweise 10-15 Ma.-% pulverförmiges Polyethylen mit einer Korngröße $< 75 \mu\text{m}$ und einem Molekulargewicht $< 100\,000$ zugegeben wird, wobei sich der Anteil des Polyethylens auf das Bindemittel bezieht.
2. PF-Harz-Bindemittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Unterschied von Polyethylen zu PF-Harz bei der Polarität mindestens 1:100 und bei E-Modul mindestens 1:10 beträgt.
3. PF-Harz-Bindemittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zugabe des polymeren Pulvers in der Stufe der Vorimprägnierung und/oder Hauptimprägnierung erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft PF-Harz-Bindemittel, welche zur Herstellung von hochwertigen Elektroisolier-Schichtpreßstoffen der Qualität FR 2-VO eingesetzt werden. Hochwertige Elektroisolier-Schichtpreßstoffe, bestehend aus modifizierten PF-Harz-Bindemitteln, Cellulosefaserpapier und Kupferfolie, haben große Bedeutung als Basismaterial in der Elektronik. Mit der Kaltstanzbarkeit gestatten die Schichtpreßstoffe eine rationelle Leiterplattenfertigung. Sie weisen gute dielektrische Eigenschaften auf.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Die großtechnische Herstellung von Elektroisolier-Schichtpreßstoffen erfolgt üblicherweise durch kontinuierliches Tränken geeigneter Trägermaterialien mit einem gelösten oder dispergierten Bindemittel, Verdampfen des Lösungsmittels und nachfolgender, meist diskontinuierlicher Verpressung mehrerer Lagen des imprägnierten Trägermaterials (Prepreg) bei erhöhter Temperatur. Ein erheblicher Teil der Schichtpreßstoffe wird als Basismaterial für gedruckte Schaltungen verwendet. Zu diesem Zweck wird das Material bereits während des Verpressens ein- oder beidseitig mit einer dünnen Kupferschicht versehen. Nach DD-WP 223 154 wird z. B. ein modifiziertes, stickstoffhaltiges PF-Harz-Bindemittel zur Herstellung von hochwertigen Elektroisolier-Schichtpreßstoffen eingesetzt. Das PF-Harz-Bindemittel wird hergestellt, indem die phenolische Komponente und der Stickstoffträger (Melamin) gleichzeitig in Anwesenheit von einwertigen Alkoholen und Weichmachern mit Formaldehydlösung unter katalytischer Wirkung von Ammoniak bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht werden, einer Schleppestillation unterzogen werden, oberhalb 385 K eine Nachreaktion erfolgt sowie mit dem Lösungsmittel bromierte organische Verbindungen eingebracht werden. Elektroisolier-Schichtpreßstoffe mit diesem PF-Harz-Bindemittel gefertigt, zeigen eine gute Kaltstanzbarkeit und Schwerentflammbarkeit. Das eingearbeitete Melamin bewirkt aber eine Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften, ganz besonders der Wasseraufnahme.

In der DE-OS 271 4077 wird Hartgewebe mit einem unmodifizierten PF-Resol, dem ein Thermoplast- vorzugsweise Niederdruck-Polyethylen – eingemischt ist, imprägniert. Dieses Duroplast-Hartgewebe ist ein fester Verbund, der in Abhängigkeit der Anteile des Thermoplastes einstellbar in der Elastizität sein soll, ansonsten aber niedrige Qualitätseigenschaften, insbesondere keine Schwerentflammbarkeit aufweisen muß. Versuche haben z. B. gezeigt, daß Formkörper mit PF-Harz-Bindemitteln, die mit Niederdruck-Polyethylen hoher Dichte modifiziert sind, beim Aushärten einem starken Verzug unterliegen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von kostengünstigen PF-Harz-Bindemitteln für Elektroisolier-Schichtpreßstoffe, die sich durch gute dielektrische Eigenschaften und durch Stanzbarkeit bei Normaltemperatur auszeichnen. Die PF-Harz-Bindemittel sind ohne Entmischungserscheinungen lager- und verarbeitungsfähig; sie vermindern beim Verarbeiten der Schichtpreßstoffe den Verschleiß der Stanzwerkzeuge.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Modifizierung von PF-Harz-Bindemitteln für Elektroisolier-Schichtpreßstoffe mit einer Komponente, die einen eigenen niedrigeren dielektrischen Verlustfaktor und eine niedrige Wasseraufnahme bewirkt und die Stanzbarkeit verbessert, ohne aus dem Prepreg oder Laminat auszuwandern. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem PF-Harz-Bindemittel 5 bis 25 Ma.-%, vorzugsweise 15 Ma.-% eines polymeren Pulvers mit einem Polaritätsunterschied zum PF-Harz und einem Unterschied beim Elastizitätsmodul zum PF-Harz zugegeben werden. Als polymere Pulver werden vorzugsweise Polyolefine, insbesondere niedermolekulares Polyethylen verwendet.

Für die Leistungsfähigkeit des Schichtpreßstoffs ist die Benetzung der Oberfläche des Faserstoffs mit dem Bindemittel die Mindestvoraussetzung. Das ist bei den üblichen Imprägniertechnologien zur Herstellung des Prepreg und bei geeigneter Struktur des PF-Harzes in der Regel in guter Weise gegeben. Die weitere erforderliche Voraussetzung für die Leistungsfähigkeit im Laminat ist die Adhäsionsfestigkeit des gehärteten Bindemittels auf der Oberfläche des Faserstoffs, die bei den PF-Harzen auch ohne besondere Maßnahmen gegeben ist.

Der erfindungsgemäße Zusatz des polymeren Pulvers steht im Gegensatz zur Lehrmeinung über den Lösungsweg für eine optimale Polymerkombination. Die Tabelle 1 stellt die wesentlichen Merkmale des erfindungsgemäß eingesetzten polymeren Pulvers (beispielsweise PE-ND), einen erfindungsgemäß vorteilhaften Zusatz für PF-Harze (PA 6) und des PF-Harzes selbst gegenüber.

Tabelle 1 Kennwertvergleich von PF-Harzen mit polymeren Zusätzen

	PF	PA 6	PE-ND
Polarität	0,503	0,168	0,004
E-Modul/MPa	3 000	1 300	200

Trotz der stark unterschiedlichen Kennwerte weisen Elektroisolier-Schichtpreßstoffe bei Verwendung des erfindungsgemäßen Bindemittels gegenüber solchen mit anderen Weichmachern erheblich verbesserte Gebrauchswerte auf:

- Hohe Stoßbelastbarkeit des Elektroisolier-Schichtpreßstoffes, dadurch Minimierung bzw. Vermeidung der Koronabildung beim Stanzen von Leiterplatten
- Stoßdämpfung innerhalb des Schichtpreßstoffes bei Schnittvorgängen.

Die Elektroisolier-Schichtpreßstoffe werden bei der Verarbeitung zu Leiterplatten auf Format geschnitten und anschließend mit speziellen Lochmustern gestanzt. Dabei wird das Laminat auf Scherung sowie auf Stoß beansprucht. Mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln wird eine Trennung der Funktionen des Bindemittels im Schichtpreßstoff möglich. Dabei hat das PF-Harz den Faserstoff zu umhüllen und ein steifes dünnwandiges Gerüst zwischen den Fasern zu bilden, welches die Dimensionsstabilität des Schichtpreßstoffes gewährleistet. In das Gerüst des PF-Harzes ist der polymere Zusatz eingelagert und dämpft als elastische Phase die Scher- und Stoßbelastung. Er absorbiert also Energie, ohne daß diese schon im Bruch des bindenden PF-Harzes wirksam werden kann. Die sonst möglichen Rißbildungen an Schnittstellen sowie die Delaminierungen in der Nachbarschaft des Schnittes werden weitgehend vermieden.

Dieses Arbeitsprinzip wirkt,

- wenn das tragende PF-Harzgerüst mindestens zu 75% ohne Fehler ausgebildet ist,
- wenn beide Stoffe, polymerer Zusatz und PF-Harz, voneinander getrennt und eigenbeweglich sind und
- wenn der eingelagerte polymere Zusatz einen deutlich niedrigeren E-Modul als das PF-Harz hat.

Es wurde gefunden, daß die erforderlichen Bedingungen erfüllt werden,

- wenn der Anteil Polyethylen 5–25 Ma.-%, bezogen auf das PF-Harz, beträgt und die Korngröße von Polyethylen <75 µm ist,
- wenn der Polaritätsunterschied des Polyethylen zum PF-Harz mindestens 1:100 beträgt und
- wenn der E-Modul einen Unterschied von Polyethylen zu PF-Harz von mindestens 1:10 aufweist.

Mit dem Zusatz von Polyolefinen, insbesondere Polyethylen, wird wegen deren niedriger Wasseraufnahme und sehr niedrigem dielektrischem Verlustfaktor ein Beitrag zur deutlichen Verbesserung der gleichen Eigenschaften des Schichtpreßstoffes nachgewiesen. Darüber hinaus tritt mit den guten Gleiteigenschaften der Polyolefine eine Schonung der Schneid- und Stanzwerkzeuge für die Leiterplatten auf, die Standzeit der Werkzeuge wird wesentlich erhöht.

Den erfindungsgemäßen PF-Harz-Bindemitteln können Flammenschutzmittel wie Melamin bzw. Melaminharz, Arylphosphate, bromierte Diphenyläther bzw. bromiertes Bisphenol zugemischt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein PF-Harz-Bindemittel wird wie folgt hergestellt:

a) Herstellung der Suspension

1 000 g eines in bekannter Weise hergestellten niedermolekularen wäßrigen, mit Melaminharz modifizierten Vorimprägnierharzes mit einem Bindemittelgehalt von 32% wird in einem Schnellmischer mit 25 Ma.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt, Polyethylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 21 000 und einer mittleren Korngröße von 17 µm 20 min suspendiert.

b) Herstellung des Schichtpreßstoffes

Die PF-Harz-Bindemittel-Suspension wird in die Lackwanne gepumpt und aus der bewegten Suspension ein 145 g/m² Baumwollinterespapier mit 25–30% Harzauftrag beschichtet. Das bei 430 K vorkondensierte Papier wird aufgerollt und anschließend in bekannter Weise in 2. Stufe mit einem modifizierten Hauptimprägnierharz zu einem Harzauftrag von 130 bis 140% lackiert. Das vorkondensierte beschichtete Papier wird auf das Format geschnitten und aus 6 Lagen Prepreg und 1 kupferbeschichteten Cu-Folie das Basismaterial gepreßt.

Beispiel 2

Ein PF-Harz-Bindemittel wird wie folgt hergestellt:

a) Ein in bekannter Weise hergestelltes modifiziertes Hauptimprägnierharz mit einem Bindemittelgehalt von 60% wird in einem Schnellmischer vorgelegt und dazu 15 Ma.-% bezogen auf den Bindemittelgehalt, Polyethylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 50 000 und einer mittleren Korngröße von 25 µm gegeben und 20 min suspendiert.

b) Herstellung des Schichtpreßstoffes

Ein 145 g/m² Baumwollinteres-Papier wird mit einem in bekannter Weise hergestellten niedermolekularen wäßrigem, mit Melaminharz modifizierten PF-Resol bis zu einem Harzauftrag von 20–25% vorlackiert, bei 430 K getrocknet und aufgerollt. In zweiter Stufe wird aus der Lackwanne die in Beispiel 2a) beschriebene in Bewegung gehaltene PF-Harz-Bindemittel-PE-Suspension auf das vorlackierte Baumwollinteres-Papier zu einem Harzauftrag von 130–140% lackiert, vorkondensiert und zu Format geschnitten. Aus 6 Prepregs und einer klebbeschichteten Cu-Folie wird das Basismaterial bei 440 K unter Druck gehärtet. Das Kennwertniveau zu bekanntem Basismaterial ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Kennwert	Basismaterial	Beisp. 1	Beisp. 2
Brennbarkeit	VO	VO	VO
Oberflächenwiderstand	$5,3 \cdot 10^{10} \Omega$	$9,8 \cdot 10^{11} \Omega$	$4,1 \cdot 10^{11} \Omega$
dielektr. Verlustfaktor	0,05 · 0,045	0,035	0,030
Lötbeständigk.	20 sec.	40 sec.	40 sec.
Wasseraufnahme	45-50 mg	25 mg	20 mg
Schrumpfung l/q	0,1 %	0,06 %	0,05 %
Scherfestigkeit	70-73 N/mm ²	60 N/mm ²	57 N/mm ²
Stanzbarkeit/Korona	2/2,5	1	1