



Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461

(11)

2000 847

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum PatentgesetzInt.Cl.³

3(51) C 08 G 59/14

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

?1) WP C 08 G / 2322 525 (22) 31.07.81 (44) 16.03.83

- ?1) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULRICH", LEUNA, DD
 ?2) GEYER, UDO, DIPL.-CHEM.; BORN, ERWIN, DR. DIPL.-CHEM.; SCHILLGALIES, JUERGEN, DR. DIPL.-CHEM.;
 LICHTENFELD, KLAUS, DIPL.-CHEM.; DD;
 HEITMANN, PETER; TSCHÖCHNER, KARL-HEINZ, DIPL.-ING.; DD;
 ?3) siehe (72)
 ?4) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULRICH", FOIP, 4200 LEUNA 3

54) EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNGEN DEFINITERE REAKTIVITAET

?5) Epoxidharzzusammensetzungen definiterer Reaktivität werden zur Herstellung von Leistungsmaterialien für gedruckte Schaltungen in der Elektronik/Mikroelektronik verwendet. Die Zusammensetzungen enthalten mittelmolekulare Epoxidharze mit einem Epoxidäquivalent von 100 bis 800 und einem Gehalt an leicht verseifbaren Chlor bis 0,5% sowie 5 bis 30 Masse-% einer Kombination aus niedermolekularen Epoxiden mit einem Epoxidäquivalent von 156 bis 250 und einer mittleren Molmasse von 319 bis 750 und niedermolekularen Chlorhydrinethern mit einer mittleren Molmasse von 380 bis 920, wobei der Gehalt der Kombination an leicht verseifbaren Chlor 0,05 bis 7,5 Masse-% beträgt.

232252 5

- 1 -

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Merseburg, den 01.07.1981

LP 8162

Titel der Erfindung

Epoxidharzzusammensetzungen definierter Reaktivität

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Epoxidharzzusammensetzungen definierter Reaktivität für Beschichtungen und Imprägnierungen von Flächengebilden, vorzugsweise aus Glasfasern. Diese dienen unter anderem als Ausgangsprodukte zum Herstellen von Basismaterialien für gedruckte Schaltungen in der Elektronik/Mikroelektronik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Herstellung von Basismaterialien für gedruckte Schaltungen werden vorwiegend ein- bzw. beidseitig kupferkaschierte Epoxidharz-Glaslamine eingesetzt, die im allgemeinen aus imprägnierten Glasfaserflächen gebildet über die Zwischenstufe eines Prepregs hergestellt werden. Dabei sind die durch die als Bindemittel verwendeten Epoxidharzzusammensetzungen bestimmten technologischen Randbedingungen, wie Verweilzeit des imprägnierten Flächen gebildes im Trockenkanal, Klebefreiheit und Lagerfähigkeit des Prepregs sowie ein schnelles und problemloses Aushärten in der Presse für den Verarbeiter von entschei-

dender Bedeutung.

Als Bindemittel dienen in der Regel mittelmolekulare Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol A (GB-PS 1 336 462, GB-PS 1 352 220, DE-OS 2 105 845, US-PS 3 738 862, US-PS 3 741 858) in Kombination mit Dicyandiamid als Härter (CH-PS 257 115). Als Härtungsbeschleuniger hat vor allem Dimethylbenzylamin in die Praxis Eingang gefunden (DE-OS 2 131 929).

Ein Nachteil dieser bekannten Epoxidharzzusammensetzungen ist nicht nur ihre relativ niedrige, sondern auch in weiten Grenzen schwankende Reaktivität, wodurch ihre effektive Verarbeitung erschwert wird.

Als eine Ursache bei der Verwendung aminischer Beschleuniger wird ein unterschiedlicher Gehalt an leicht verseifbaren Chlor in den verwendeten Epoxidharzen angesehen.

Dieser Nachteil konnte durch Aktivieren der Epoxidharze mit Alkalihydroxiden oder Alkalikarbonaten, vorzugsweise Kaliumkarbonat, überwunden werden (DD-PS 140 256). Mit diesen aktivierte Epoxidharzen lassen sich jedoch keine Glasfaserlamine herstellen, die für einen vorzugsweise Einsatz bei Temperaturen bis zu 353 K geeignet sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktivität der Harze sowie zum Erreichen der geforderten Temperaturbeständigkeit ist durch den Zusatz von Novolaken (DE-OS 16 43 309, DE-OS 22 03 349, DE-OS 23 05 254, DE-OS 24 57 642, DE-OS 25 21 813, US-PS 3 862 260) gegeben. Diese Zusätze bewirken jedoch eine Verschlechterung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Kupferhaftfertigkeit.

Bekannt ist zum Erhöhen der Reaktivität auch das Einarbeiten von Resolen in Kombination mit Dimethylbenzylamin (DD-PS 1 29 563). Hier treten die gleichen Nachteile wie beim Zusatz von Novolaken auf.

Weiterhin ist bekannt, daß durch Abmischungen mittelmolekularer Dianepoxidharze mit niedermolekularen Epoxidharzen, wie Diandiepoxide oder Novolakepoxidharzen, Glasfaserlamine mit der geforderten thermischen Beständigkeit erreicht werden können (US-PS 4 075 260). Hier wirken sich die in weiten Grenzen schwankenden Reaktivitäten sowie die zu stark beschleunigende Wirkung dieser Zusätze auf die Verarbeitung negativ aus.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind Epoxidharzzusammensetzungen definierter Reaktivität, die beim Anwender mit hoher Produktivität bei gleichbleibender Rezeptur und Verarbeitungstechnologie die Herstellung von beispielsweise Basismaterialien für eine Anwendungstemperatur bis 353 K unter Vermeidung der Nachteile der bekannten Zusammensetzungen erlauben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Epoxidharzzusammensetzungen definierter Reaktivität zu entwickeln, die für Beschichtungen und Imprägnierungen von Flächengebilden, vorzugsweise aus Glasfasern, verwendet werden und mit hoher Produktivität Erzeugnisse gleichbleibender Qualität liefern.

Diese Aufgabe wird durch eine Epoxidharzzusammensetzung aus mittelmolekularen Epoxidharzen, die ggf. Halogen, vorzugsweise Brom, enthalten können, mit einem Epoxidäquivalent von 300 bis 800, vorzugsweise von 450 bis 550, und einem Gehalt an leicht verseifbarem Chlor bis 0,5 %, vorzugsweise bis 0,2 %, gelöst, die erfindungsgemäß aus 5 bis 30 Masse-%, vorzugsweise 10 bis 20 Masse-%, einer Kombination aus niedermolekularen Epoxiden mit einem Epoxidäquivalent von 156 bis 250, vorzugsweise von 170 bis 210, und einer mittleren Molmasse von 312 bis 750, vorzugsweise von 350 bis 650, und niedermolekularen Chlorhydrinethern mit einer mittleren Molmasse von 380 bis 920, vorzugsweise von 400 bis 800, besteht, wobei der Gehalt der Kombination an leicht verseifbarem Chlor 0,05 bis 7,5 Masse-%, vorzugsweise von 0,2 bis

2,5 Masse-% beträgt.

Vorteilhafterweise werden niedermolekulare Epoxide bzw. Chlorhydrinether verwendet, die sich vom Bisphenol A und/oder Bisphenol F und/oder von Phenol- bzw. Kresolnovolaken ableiten.

Die Chlorhydrinether können dabei auch andere funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Epoxidgruppen, Hydroxylgruppen, phenolische oder aliphatische Hydroxylgruppen, enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können 100 Teile des mittelmolekularen Epoxidharzes in 43 Teilen eines Lösungsmittels wie Ethylglykol, Methylglykol, Aceton, Methyl-Ethylketon oder ihrer Gemische gelöst und mit 11 Teilen der Kombination aus niedermolekularen Epoxidharzen und Chlorhydrinen, gelöst in 4,8 Teilen des zum Lösen des mittelmolekularen Harzes verwendeten Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches, versetzt und 5 Minuten bei 298 K gerührt werden.

Die so erhaltene Mischung weist mit Dicyandiamid als Härter bei gleichbleibendem Beschleunigerzusatz eine definierte Reaktivität auf und liefert Endprodukte mit ausgezeichneten mechanischen, thermischen und dielektrischen Kennwerten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

987 Masseteile eines mittelmolekularen Dianepoxidharzes mit einem Epoxidäquivalent von 490 und einem Gehalt an leicht verseifbarem Chlor von 0,04 Masse-% und 110 Masseteile einer Kombination aus einem Phenol-Novolakepoxidharz mit einem Epoxidäquivalent von 177 und einer mittleren Molmasse von 630 und einem Phenol-Novolakchlorhydrinether mit einer mittleren Molmasse von 580, wobei der Gehalt der Kombination an leicht verseifbaren Chlor 0,05 Masse-% beträgt, werden in 175 Masseteilen Ethylglykol und 296 Masseteilen Aceton gelöst.

Die Harzlösung wird mit einer aus 43 Masseteilen Dicyandiamid, 65 Masseteilen Wasser, 43 Masseteilen Dimethylformamid, 130 Masseteilen Aceton und 151 Masseteilen Ethylglykol bestehenden Härterlösung und 216 Masseteilen einer 0,2 %igen ethylglykolschen Dimethylbenzylaminlösung versetzt.

Die B-Zeit dieser Mischung beträgt bei 433 K 2 Minuten 50 Sekunden.

Aus den in bekannter Weise mit dieser Mischung hergestellten Glasfaserprepreg werden die Prüfkörper durch Pressen bei 443 K in 3 Stunden hergestellt.

Die an den Prüfkörpern ermittelten Kenndaten sind wie die der folgenden Beispiele bzw. Vergleichsbeispiele in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß 110 Masseteile einer Kombination aus einem Phenol-Novolak-Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalent von 177 und einer mittleren Molmasse von 630 und einem Monochlorhydrinmonoglycidylether des Bisphenol A mit einer Molmasse von 378, wobei der Gehalt der Kombination an leicht verseifbaren Chlor 1,32 Masse-% beträgt, verwendet werden.

Die B-Zeit dieser Mischung beträgt bei 433 K 5 Minuten 57 Sekunden.

Beispiel 3

Wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß 110 Masseteile einer Kombination aus einem Phenol-Novolak-Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalent von 177 und einer mittleren Molmasse von 630 und einem Dichlorhydrinether des Bisphenol F mit einer Molmasse von

- 6 - 232252 5

390,

wobei der Gehalt an leicht verseifbaren Chlor 1,29 Masse-% beträgt,
verwendet werden.

Die B-Zeit dieser Mischung beträgt bei 433 K 5 Minuten
47 Sekunden.

Beispiel 4

Wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß 110 Masseteile einer Kombination aus einem Phenol-Novolak-Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalent von 177 und einer mittleren Molmasse von 630 und einem Monochlorhydrinether des Bisphenol A mit einer mittleren Molmasse von 378,

wobei der Gehalt an leicht verseifbaren Chlor 3,98 Masse-% beträgt,
verwendet werden.

Die B-Zeit dieser Mischung beträgt bei 433 K 9 Minuten
52 Sekunden.

Beispiel 5

Wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß 110 Masseteile einer Kombination aus einem Phenol-Novolak-Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalent von 177 und einer mittleren Molmasse von 630 und einem Monochlorhydrinether des Bisphenol A mit einer mittleren Molmasse von 378,

wobei der Gehalt an leicht verseifbaren Chlor 6,34 Masse-% beträgt,
verwendet werden.

Die B-Zeit dieser Mischung beträgt bei 433 K 12 Minuten
45 Sekunden.

- 7 - 232252 5

Vergleichsbeispiel 1

1097 Masseteile eines mittelmolekularen Dianepoxidharzes mit einem Epoxidäquivalent von 490 und einem Gehalt an leicht verseifbarem Chlor von 0,04 Masse-% werden in 175 Masseteilen Ethylglykol und 296 Masseteilen Aceton gelöst.

Die Harzlösung wird mit einer Härter- und Beschleunigerlösung entsprechend Beispiel 1 versetzt.

○ Die B-Zeit dieser Mischung beträgt bei 433 K 7 Minuten 13 Sekunden.

Die Kenndaten des Prepreg wie auch der des folgenden Vergleichsbeispiels sind den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel 2

1042 Masseteile eines mittelmolekularen Dianepoxidharzes mit einem Epoxidäquivalent von 490 und einem Gehalt an leicht verseifbarem Chlor von 0,04 Masse-% und 55 Masseteile eines Phenolresolharzes (HSL1) werden in 175 Masseteilen Ethylglykol und 296 Masseteilen Aceton gelöst.

Die Harzlösung wird mit einer Härter- und Beschleunigerlösung entsprechend Beispiel 1 versetzt.

Die B-Zeit dieser Mischung beträgt bei 433 K 4 Minuten 5 Sekunden.

- 8 - 232252 5

Tabelle 1

Kennwert	Forderung	
	NEMA G 10 (ASTM-D 1867-68)	TGL 11 651
DK	≤ 5,4	≤ 5,5
$\tan \delta$	≤ 0,035	≤ 0,035
Oberflächenwiderstand (Ω)	≤ 10^{10}	≤ $5 \cdot 10^{10}$
Spezifischer Volumenwider- stand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	≤ 10^{10}	≤ 10^{12}
Dämpfungsmaximum aus Torsionsschwingversuch (K)	-	-
Kupferhaftfestigkeit (N/mm)	≥ 1,6	≥ 1,4
Lötbadbeständigkeit ¹⁾	-	-
Lösungsmittelaufnahme (%) ²⁾		
nach 2 Stunden	-	-
nach 4 Stunden	-	-

1) örtlich begrenzte Belastung einer Platte 4 mal 8 Sekunden mit Lötzinn von 528 K

2) Bestimmung erfolgte ohne Berücksichtigung des Extraktions-
effektes, LM Trichlorethylen

- 9 - 232252 5

Tabelle 2

Kennwert	Beispiel				
	1	2	3	4	5
DK	4,82	4,87	4,67	4,62	4,75
$\tan \delta$	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005
Oberflächenwiderstand (Ω)	$3 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$
Spezifischer Volumenwiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$7 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$
Dämpfungsmaximum aus Torsionsschwingversuch (K)	385	388	388	387	386
Kupferhaftfestigkeit (N/mm)	1,9	2,1	1,9	1,8	1,7
Lötbadbeständigkeit	keine sichtbare Deformation				
Lösungsmittelaufnahme (%) ²⁾					
nach 2 Stunden	0,00				
nach 4 Stunden	2,30				

- 1) örtlich begrenzte Belastung einer Platte 4 mal 8 Sekunden Lötzinn von 528 K.
- 2) Bestimmung erfolgte ohne Berücksichtigung des Extraktionseffektes, LM Trichlorethylen

- 10 - 232252 5

Tabelle 3

Kennwert	Vergleichsbeispiel	
	1	2
DK	4,80	4,67
$\tan \delta$	0,006	0,005
Oberflächenwiderstand (Ω)	$4 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$
Spezifischer Volumen- widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$7 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$
Dämpfungsmaximum aus Torsionsschwingversuch (K)	381	371
Kupferhaftfestigkeit (N/mm)	1,5	1,0
Lötbadbeständigkeit ¹⁾	starke Defor- mation	Deformation in geringem Umfang
Lösungsmittelaufnahme (%) 2)		
nach 2 Stunden	15,4	21,6
nach 4 Stunden	30,2	6,9

- 1) örtlich begrenzte Belastung einer Platte 4 mal 8 Sekunden mit Lötzinn von 528 K.
- 2) Bestimmung erfolgte ohne Berücksichtigung des Extraktions-
effektes, LM Trichlorethylen

Erfindungsanspruch

1. Epoxidharzzusammensetzung definierter Reaktivität für Beschichtungen und Imprägnierungen von Flächengebilden, vorzugsweise aus Glasfasern, für Endprodukte mit einer Anwendungstemperatur bis 353 K unter Verwendung von mittelmolekularen Epoxidharzen, die ggf. Halogen, vorzugsweise Brom, enthalten können,
mit einem Epoxidäquivalent von 300 bis 800, vorzugsweise 450 bis 550, einem Gehalt an leicht hydrolysierbaren Chlor bis 0,5 %, vorzugsweise bis 0,2 %, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 5 bis 30 Masse-%, vorzugsweise 10 bis 20 Masse-%, einer Kombination aus niedermolekularen Epoxiden mit einem Epoxidäquivalent von 156 bis 250, vorzugsweise von 170 bis 210, und einer mittleren Molmasse von 312 bis 750, vorzugsweise von 350 bis 650, und niedermolekularen Chlorhydrinethern mit einer mittleren Molmasse von 380 bis 920, vorzugsweise von 400 bis 800, besteht, wobei der Gehalt der Kombination an leicht verseifbarem Chlor 0,05 bis 7,5 Masse-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Masse-%, beträgt.
2. Epoxidharzzusammensetzung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als niedermolekulare Epoxide bzw. Chlorhydrinether, die sich vom Bisphenol A und/oder Bisphenol F und/oder Phenol- bzw. Kresolnovolaken ableitenden, enthalten sind.