



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **225 669 A1**4(51) **B 32 B 27/42**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 32 B / 259 066 4

(22) 30.12.83

(44) 07.08.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, DD

(72) Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Goetzky, Peter, Dr. rer. nat.; Singer, Klaus, Dipl.-Chem.; Döhning, Dieter, Dipl.-Chem.; Moebes, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Hitzer, Hannelore, Dr. rer. nat.; Grubits, Reinhard; Quast, Otto, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Schichtpreßstoffen

(57) Die Erfindung betrifft das Gebiet der Herstellung von Schichtpreßstoffen aus modifizierten Phenolharzen und cellulosehaltigen Materialien, die in der Elektrotechnik und Elektronik angewendet werden. Ziel der Erfindung ist, den Anwendern Schichtpreßstoffe zur Verfügung zu stellen, aus denen die flammwidrige Komponente nicht ausschwitzt. Die Erfindung löst die Aufgabe, ein technisch einfach zu realisierendes Verfahren zu entwickeln, bei dem Brom in das Phenolharz chemisch eingebunden wird. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß ein Phenolharz mit partiell bromierten, noch Doppelbindungen enthaltenden Ölen (Fettsäureglycerinester) modifiziert wird. Nach dem Imprägnieren mit Lösungen oder Emulsionen des bromierten ölmodifizierten Phenolharzes, die auch niedermolekulares Phenolharz, Melaminharz und Weichmacher enthalten können, werden aufeinandergelegte Lagen des Materials unter Druck und Hitze verpreßt. In einer besonderen Ausführungsvariante werden die bromierten ölmodifizierten Phenolharze nur zur Imprägnierung der Kernlagen des Schichtpreßstoffes verwendet.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Schichtpreßstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schichtpreßstoffen für die Elektrotechnik und Elektronik, die als Trägermaterial für gedruckte Schaltungen oder als konstruktiv einsetzbarer Werkstoff mit guten Elektroisolationseigenschaften angewendet werden können.

Die erzielbare Flammwidrigkeit entspricht der Stufe V 0 oder V 1 nach dem UL 94-Test, Sauerstoffindices von mindestens 31 %. Darüber hinaus erfüllen die Schichtpreßstoffe die Eigenschaftsanforderungen, wie sie in den Normblättern festgelegt sind, insbesondere sind sie kaltstanzbar.

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 (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 Ausgangsmaterial ein- oder beidseitig mit

dünnen Metallschichten, hauptsächlich Kupfer, versehen. Die Herstellung der Schichtpreßstoffe erfolgt in der Praxis durch kontinuierliches Imprägnieren beziehungsweise Lackieren der Papier- oder Gewebestoffen, worauf eine Wärmebehandlung erfolgt. Dabei verdunsten die Lösungsmittel, und das organische Bindemittel wird vorkondensiert (angehärtet).

Es gehört zum Stand der Technik, den zur Imprägnierung verwendeten Phenolharzlösungen weitere Modifizierungskomponenten wie spezielle niedrigmolekulare Phenolharze, Melaminharze, Weichmacher und Flammenschutzmittel zuzusetzen, um mittels einer Imprägnier- und Trockenstufe zu Prepregmaterial hoher Imprägniergüte zu gelangen.

Je nach der gewünschten Dicke des Schichtpreßstoffes wird eine entsprechende Anzahl von Bögen des imprägnierten und vorkondensierten Materials unter Druck und Hitze verpreßt, wobei das Harz vollständig aushärtet. Häufig wird bereits während des Verpressens die Metallfolie aufkaschiert.

Es ist weiter Stand der Technik, Schichtpreßstoffe herzustellen, deren Kernlagen eine andere Zusammensetzung aufweisen als die Außenlagen. Damit können einzelne Eigenschaftskennwerte günstig beeinflußt werden, wie z. B. die Kriechstromfestigkeit, die Wasseraufnahme und das Stanzverhalten.

In den letzten Jahren sind die Anforderungen an die Elektroisolierschichtpreßstoffe sprunghaft gestiegen.

Von den Anwendern elektronischer Geräte wird eine hohe Zuverlässigkeit gefordert. Aus der Tendenz der Miniaturisierung resultiert auch für das herkömmliche Leiterplattenmaterial die Notwendigkeit zu hoher Dimensionsstabilität. Letztere muß z. B. während des Zuschneidens der Schichtpreßstofftafeln gewährleisten 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. Es ist ein bekannter Weg, durch Modifizierung mit Doppelbindungen enthaltenden ungesättigten Ölen

oder anderen Modifizierungskomponenten mit flexibilisierender Wirkung zu stanzbaren Schichtpreßstoffen zu gelangen. Es ist weiter bekannt, eine chemische Reaktion zwischen dem Öl und der phenolischen Komponente des Harzes durchzuführen, damit das Öl bereits vor der vollständigen Härtung chemisch an das Phenolharz gebunden ist.

Für viele Einsatzgebiete der Schichtpreßstoffe, z. B. in Fernsehgeräten, aber auch als Verkleidungsmaterialien in öffentlichen Gebäuden und Verkehrsmitteln werden aus Sicherheitsgründen flammwidrige Schichtpreßstoffe benötigt. Auf hochwertige Qualitäten wird häufig die Klassifikation nach der Prüfvorschrift 94 der Underwriter Laboratories (USA) angewendet. Von den Anwendern wird gegenwärtig in der Regel die Stufe V 1, jedoch zunehmend auch die höchste Stufe V 0 gefordert. Aus der Vielzahl der Testmethoden findet die Bestimmung des Sauerstoffindex breite Anwendung. Hoch flammwidrige Materialien weisen Kennwerte über 31 % auf. Bekannte technische Lösungen, die die gewünschte Schwerentflammbarkeit der Schichtpreßstoffe erreichen, setzen den zur Herstellung verwendeten Phenolharzlösungen Brom enthaltende Substanzen, z. B. bromierte Diphenylether oder Tetrabromdian zu. Diese Zusätze nehmen an der Härtingsreaktion der Phenolharze nicht teil. Daraus resultiert als wesentlicher Nachteil, daß das Flammeschutzmittel aus dem Schichtpreßstoff ausschwitzt und ausdampft. Infolgedessen nimmt die Flammwidrigkeit des Materials, z. B. einer Leiterplatte im elektronischen Gerät, allmählich ab. Die entweichenden Komponenten haben außerdem eine gesundheitsschädigende Wirkung.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, der elektrotechnischen und elektronischen Industrie und anderen Anwendern Schichtpreßstoffe auf Basis von cellulosehaltigen Trägermaterialien und modifizierten Phenolharzen zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Flammwidrigkeit aufweisen und mit denen alle genormten Qualitätsparameter, insbesondere auch die Kaltstanzbarkeit erreicht werden, und die Brom in einer solchen

Form chemisch gebunden enthalten, daß ein Ausschwitzen und Ausdampfen des Flammenschutzmittels beim Herstellen und beim späteren Einsatz nicht möglich ist, wobei zusätzlich das Verfahren zur Herstellung der Schichtpreßstoffe einfach und im Rahmen vorhandener Anlagen realisierbar sein soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfach zu realisierenden Verfahrens zur Herstellung von flammwidrigen Schichtpreßstoffen, die Brom als flammwidrig wirkende Komponente in einer solchen Form chemisch gebunden enthalten, daß es beim Aushärten des mit Phenolharz imprägnierten cellulosehaltigen Trägermaterials Bestandteil der Polymermatrix wird und nicht ausschwitzen oder ausdampfen kann. Die technische Aufgabe der Erfindung ist es auch, das Herstellungsverfahren so zu gestalten, daß die Realisierung auf den üblichen Anlagen zur Schichtpreßstoffproduktion möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Schichtpreßstoffen für die Elektroindustrie und elektronische Industrie, die der Klassifizierung V 1 oder V 0 der Norm UL 94 entsprechen, verwendet für das Imprägnieren von cellulosehaltigem Material Lösungen oder Emulsionen, die ein Phenolharz enthalten, das mit partiell bromierten, Doppelbindungen enthaltenden Ölen modifiziert ist. Um dieses Phenolharz zu erhalten, wird zunächst ein Doppelbindungen enthaltendes Öl mit so viel Brom umgesetzt, daß nur an einen Teil der Doppelbindungen des Öls das Brom angelagert wird, d. h. es wird ein partiell bromiertes, noch Doppelbindungen enthaltendes Öl erhalten.

Für die Umsetzung mit Brom sind alle natürlichen und synthetischen Öle (Fettsäureglyceride) geeignet, die Jodzahlen zwischen 100 und 250 aufweisen.

Bei Ölen wie Holzöl, Kaschunußschalenöl, Oiticicaöl usw. mit Jodzahlen zwischen 150 - 250 wird das Masseverhältnis zum Brom zwischen 1 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 10, gewählt.

Bei Fettsäureestern des Glycerins mit Jodzahlen zwischen 100 und 175, wie z. B. dem einer Glycerinolyse unterzogenen Leinöl, muß als obere Grenze ein Masseverhältnis zum Brom von 1 : 2 gewählt werden. Die Umsetzung des Broms mit dem Doppelbindungen enthaltenden Öl kann kontinuierlich in einer Mischvorrichtung oder in einem Rührreaktor erfolgen, wie sie für die Phenolharzherstellung üblich sind.

Das Doppelbindungen enthaltende partiell bromierte Öl (nachfolgend als Bromadditionsprodukt bezeichnet) wird erfindungsgemäß mit Phenolharzen oder den zu ihrer Herstellung verwendeten phenolischen Rohstoffen in einem Masseverhältnis von 1 : 15 bis 1 : 3 zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion kann in Anlehnung an verschiedene Grundtechnologien der Phenolharzherstellung auf mehreren Wegen ausgeführt werden.

In einer ersten Ausführungsvariante wird das Bromadditionsprodukt einer Phenolharzlösung in einer Menge von 5 bis 20 %, bezogen auf den Feststoffanteil des Phenolharzes, zugesetzt. In diesem Fall erfolgt die chemische Einbindung während des Imprägnier- und Trockenprozesses, der mit Verweilzeiten von 10 bis 30 Minuten bei 120 bis 150 °C durchgeführt wird und mit einer Anhärtung des Phenolharzes verbunden ist.

In einer zweiten Ausführungsvariante wird das Bromadditionsprodukt nach Zusatz von ca. 0,5 Mol% einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, im Sinne einer protonenkatalysierten Alkylierungsreaktion 30 bis 60 Minuten bei 80 bis 120 °C mit dem phenolischen Rohstoff umgesetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt mit Formaldehyd zum Phenolharz kondensiert.

In einer dritten Ausführungsvariante wird das Bromadditionsprodukt der Mischung aus phenolischem Rohstoff, Formaldehyd und Katalysator vor oder während der Harzbildungsreaktion zugesetzt und bei pH-Werten zwischen 4 - 6,5 parallel zur Alkylierungs- und Kondensationsreaktion eine partielle Veretherung des Harzes mit einem aliphatischen Alkohol durchgeführt.

Für die Imprägnierung werden entweder die im Ergebnis der chemischen Reaktion erhaltenen Emulsionen eingesetzt, oder es wird das nach dem Abdestillieren des Wassers zurückbleibende Harz in einem organischen Lösungsmittel wie Methanol oder Aceton oder in Mischungen von Lösungsmitteln gelöst. Es ist ohne Schwierigkeiten möglich und zur Erzielung spezieller Eigenschaften der Schichtpreßstoffe vorteilhaft, den Lösungen der ölmodifizierten Harze weitere bekannte Modifizierungskomponenten als Weichmacher oder Flammschutzmittel zuzusetzen, wie niedermolekulares, in Wasser gelöstes Phenolharz, Melaminharz oder Tricresylphosphat.

Die aus den Bromadditionsprodukten hergestellten Phenolharze können zur Imprägnierung flächiger Trägermaterialien wie Cellulosepapier, Geweben aus Baumwolle oder Synthesefasern sowie Glasvliesen eingesetzt werden. Die Reaktivität der Harze ist so groß, daß auf den in der industriellen Praxis üblichen Imprägnier- und Trockenanlagen mit hoher Geschwindigkeit gearbeitet werden kann. Die Imprägnierung kann einstufig oder mit einer Vorimprägnierstufe erfolgen. Das erhaltene Prepregmaterial wird in üblicher Weise zugeschnitten und die entsprechend der Dicke notwendige Anzahl der Lagen unter Druck und bei erhöhter Temperatur verpreßt.

Es ist auch möglich, Schichtpreßstoffe aufzubauen, bei denen das partiell bromierte ölmodifizierte Phenolharz nur zur Imprägnierung der Kernlagen verwendet wird. Das wird damit verbunden, daß das Imprägnierharz für die Außenlagen weniger flexibel eingestellt wird, wodurch die Wasseraufnahme vermindert wird, ohne daß das Material die gewünschte Kaltstanzbarkeit einbüßt.

Es war nicht zu erwarten, daß ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Phenolharz zur Herstellung von hochwertigen Schichtpreßstoffen geeignet ist. An eine aliphatische Kohlenstoffkette gebundenes Brom, wie es in den Bromadditionsprodukten vorliegt, neigt zur Abspaltung als Bromwasserstoff, der korrodierend auf Metalle wirkt und zur Verfärbung eines dekorativen Laminats führen kann. Dieser

Effekt tritt jedoch überraschenderweise nicht ein, wie die Kennwerte für die elektrolytische Kantenkorrosion belegen. Ein Ausschwitzen oder Ausdampfen von Brom enthaltenden Substanzen erfolgt nicht.

Ausführungsbeispiele

A) Verwendete Harze

Harz 1

In 45 kg Holzöl (Jodzahl 220) läßt man unter Rühren 4,5 kg Brom einlaufen. Nach Zugabe von 162 kg Cresol (1500 Mol), dem vorher 1,35 kg 50 %ige Schwefelsäure beigemischt wurden, erwärmt man 30 Minuten auf 120 °C. In die Reaktionsmischung läßt man anschließend 12,75 kg 20 %iges Ammoniak (150 Mol) und 134 kg 37 %iges Formalin (1650 Mol) einlaufen und hält 35 Minuten am Sieden (B-Zeit einer Harzprobe 5 Minuten). Nach Zugabe von 80 kg Tricresylphosphat (B-Zeit 7 Minuten) wird im Vakuum das Wasser abdestilliert. In das zurückbleibende Harz werden 80 kg Methanol eingeührt.

Eigenschaften des Harzes:

B-Zeit nach Destillation	5 min
B-Zeit der Lösung	6 min
Gehalt an freiem Cresol	12 %
Gehalt an freiem Formaldehyd	1 %
Viskosität bei 20 °C	200 mPa·s
Festkörpergehalt	65 %

Harz 2

160 kg Phenolharznovolak (Erweichungspunkt 70 °C), 12 kg Hexamethylentetramin und 45 kg Triphenylphosphat werden in 50 kg Methylethylketon gelöst. In diese Lösung läßt man 10 kg Kaschunußschalenöl einlaufen, in das in einer Mischvorrichtung mit kräftiger Turbulenz 10 kg Brom eingebracht werden. Nach Zusatz von 50 kg Harz 4 hat die Mischung eine B-Zeit von 7 Minuten und eine Viskosität von 120 mPa·s.

Harz 3

In 30 kg glycerolisiertes Leinöl (Jodzahl 110) läßt man unter kräftigem Rühren 4,5 kg Brom einlaufen und dosiert anschließend 141 kg Phenol (1500 Mol), 134 kg 37 %iges Formalin (1650 Mol) und 10 kg Triethylamin (100 Mol) zu. Die Mischung wird erwärmt und 30 Minuten am Sieden gehalten. Dann werden 100 kg Isobutanol und 60 kg Diphenylcresylphosphat zugegeben und nach weiteren 30 Minuten Rückfluß mit dem Abdestillieren des Wassers begonnen. Es wird so viel Isobutanol zurückgeführt, daß die Viskosität der Harzlösung 180 mPa·s entspricht (B-Zeit 12 Minuten). Nach Zusatz von 50 kg Harz 4 beträgt die B-Zeit 8 Minuten. Der Gehalt an freiem Phenol beträgt 9 %.

Harz 4 (niedermolekulares Phenolharz)

216 kg verflüssigtes Phenol (entsprechend 188 kg Phenol, 2000 Mol), 179 kg 37 %iges Formalin (2200 Mol) und 0,6 kg Magnesiumoxid (15 Mol) werden 30 Minuten am Sieden gehalten und durch Abdestillieren von Wasser im Vakuum auf 30 °C abgekühlt.

B-Zeit	5 min
Wasserverdünnbarkeit	1 : 1,5
Gehalt an freiem Formaldehyd	1,5 %
Gehalt an freiem Phenol	12 %

B) Zusammensetzungen der Imprägniermischungen

Imprägniermischung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Harz 1 (kg)	325	-	-
Harz 2 (kg)	-	240	-
Harz 3 (kg)	-	-	300
Harz 4 (kg)	-	50	50
Melaminharz	110	-	-
Triarylphosphat	80	45	60

C) Herstellung der Schichtpreßstoffe

Trägermaterial	Linters- papier 80 g/m ²	Natron- kraft- papier 150 g/m ²	Baumwoll- gewebe 80 g/m ²
Imprägnierbe- dingungen	12 m/min	3 m/min	10 m/min
Trockenbedin- gungen	15 min 140 - 50°C	20 min 120 - 45°C	6 min 140 - 50°C
Harzauftrag (%)	120	100	115
Preßbedingungen	40 min 150°C	30 min 165°C	40 min 150°C

D) Eigenschaften der Schichtpreßstoffe

Eigenschaften	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4 ⁺)
UL 94-Stufe	V 0	V 0	V 1	V 1
Sauerstoff- index (%)	33	43	31	31
Bromgehalt (%)	0,9	1,8	0,85	0,65
Wasseraufnahme nach 1 d/23 °C				
mg	38	60	40	33
%	0,65	0,95	0,7	0,55
dielektrischer Verlustfaktor bei 23 °C/1 MHz	0,035	0,04	0,035	0,03
Dielektrizitäts- konstante bei 23 °C/1 MHz	4,4	4,2	4,8	4,3
Oberflächenwi- derstand (Ohm • cm)	$5 \cdot 10^{10}$	10^9	10^{10}	$8 \cdot 10^{10}$
Kantenkorrosion	A/B 1,5	- -	A/B 1,6	A/B 1,4
Lötbadbeständig- keit von kupfer- kaschiertem Ma- terial (sec)	40	-	-	60
Stanzbarkeit	1,8	2,3	2,0	1,8
Biegefestigkeit (N/mm ²)				
längs	125	145	135	125
quer	110	140	130	110
spezif. Durch- gangswider- stand (Ohm • cm)	$2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{10}$	10^9	$4 \cdot 10^{11}$

⁺) Kernbögen entsprechend Beispiel 1, Außenbögen bromfrei.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Schichtpreßstoffen für die Elektroindustrie und elektronische Industrie, die der Klassifizierung V 1 oder V 0 der Norm UL 94 entsprechen, durch Imprägnieren von cellulosehaltigem Material mit Lösungen oder Emulsionen von niedermolekularen Phenolharzen, ölmodifizierten Phenolharzen, Melaminharzen und Weichmachern, anschließendes Trocknen des imprägnierten Materials unter Vorkondensation des Harzes und darauffolgende Aushärtung von aufeinandergelegten Lagen dieses imprägnierten und vorkondensierten Materials unter Druck und Hitze, gekennzeichnet dadurch, daß als ölmodifiziertes Phenolharz ein solches eingesetzt wird, das durch Umsetzung von partiell bromierten, Doppelbindungen enthaltenden Ölen mit einem Phenolharz oder mit dem zur Herstellung des Harzes verwendeten phenolischen Rohstoffen und anschließende Kondensation mit Formaldehyd erhalten wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Doppelbindungen enthaltende Öl ein natürlicher oder synthetischer Fettsäureester des Glycerins mit Jodzahlen zwischen 100 und 250 ist, mit Brom in einem Masseverhältnis von 1 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 10 : 1, in einer Mischvorrichtung zu einem partiellen Bromadditionsprodukt umgesetzt und anschließend mit einem Phenolharz oder dem zur Herstellung des Harzes verwendeten phenolischen Rohstoff im Masseverhältnis von 1 : 15 bis 1 : 3, bezogen auf Festharz, zur Reaktion gebracht wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das partiell bromierte ölmodifizierte Phenolharz zur Imprägnierung der Kernlagen des Schichtpreßstoffes verwendet wird.