

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

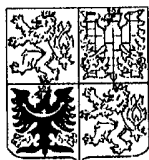
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

704-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 08. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.09.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/4432189**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 06. 97**
(Věstník č. 6/97)

(86) PCT číslo: **PCT/DE95/01136**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/07685**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G59/30

C 08 G59/40

C 08 G59/52

C 08 G59/54

H 01 L23/29

(71) Přihlášovatel:

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT,
München, DE;

(72) Původce:

Von Gentzkow Wolfgang, Kleinsendelbach,
DE;

Huber Jürgen, Erlangen, DE;

Kapitza Heinrich, Fürth, DE;

Rogler Wolfgang, Möhrendorf, DE;

Schönamsgruberg Uwe, Nürnberg, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Směsi epoxidových pryskyřic
pro prepregs a sendviče**

(57) Anotace:

Směsi epoxidových pryskyřic pro výrobu prepregs a sendvičů obsahují následující složky: -epoxidovou pryskyřici, modifikovanou fosforem, s epoxidovou hodnotou 0,02 až 1 mol/100g, vystavěnou ze strukturních jednotek, které se odvozují /A/ od polypeptidových sloučenin s nejméně dvěma epoxidovými skupinami na molekulu a /B/ od anhydridů kyseliny fosfinové, anhydridů kyseliny fosfonové poloesterů kyseliny fosfonové, -dikyandiamid a/nebo derivát kyseliny aminobenzoové jako tvrdidlo, -aminový urychlovač tvrzení.

CZ 704-97 A3

č.j.	0 18 117
Došlo	07. III. 97
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	Příl.

Směsi epoxidové pryskyřice pro prepregs a sendviče

Oblast techniky

Vynález se týká směsí epoxidové pryskyřice pro výrobu prepregs a sendvičů stejně tak jako prepregs a sendvičů, vyrobených z těchto směsí epoxidové pryskyřice.

Dosavadní stav techniky

Sendviče na bázi epoxidových pryskyřic a anorganických nebo organických ztužujících materiálů dosáhly velký význam v mnoha oblastech techniky a denního života. Důvody pro to spočívají jednak v relativně jednoduché a bezpečné zpracovatelnosti epoxidových pryskyřic a jednak jsou to dobré mechanické a chemické vlastnosti vytvrzených formovacích hmot z epoxidových pryskyřic, které dovolují jejich přizpůsobení různým účelům použití a výhodné využití vlastností všech materiálů podílejících se na sendviči.

Epoxidové pryskyřice se s výhodou zpracovávají na sendviče přes výrobu prepregs. Za tímto účelem se anorganické nebo organické ztužující materiály popřípadě vkládané složky ve formě vláken, rovin a tkanin nebo plošných látek impregnují pryskyřicí. Nejčastěji se to provádí roztokem pryskyřice ve snadno odpařitelném rozpouštědle nebo v rozpouštědle, které snadno vytéká. Při tom získané prepregs nesmí být již po tomto procesu lepka-

vé , ale ani nesmí být vytvrzeny, spíše má být matrice pryskyřice pouze ve stavu předpolymeru. Kromě toho musí být prepregs dostatečně stálé při skladování. Tak se například pro výrobu desek vodičů požaduje stálost při skladování nejméně tři měsíce. Při dalším zpracování na sendviče musí kromě toho při zvýšené teplotě se natavit a za tlaku se co možná nejpevněji a trvale spojit se ztuzujícími materiály popřípadě vkládanými složkami stejně tak jako s materiály sloužícími pro sendvič, to znamená, že zesíťovaná matrice epoxidové pryskyřice musí vytvořit vysokou přilnavost mezní plochy ke ztuzujícím materiálům popřípadě vkládaným složkám stejně tak jako k vázajícím materiálům, jako například kovovým, keramickým, anorganickým a organickým materiálům.

Ve vytvrzeném stavu se na sendvičích požaduje generelně vysoká mechanická a termická pevnost, jakož i odolnost vůči chemikáliím a odolnost vůči teplu popřípadě stárnutí. Pro elektrotechnické a elektronické použití přistupuje k tomu ještě požadavek trvale vysokých elektrických izolačních vlastností a pro speciální účely použití řada dalších požadavků. Pro použití jako materiál pro desky vodičů jsou například nezbytné vysoká stálost rozměrů v široké oblasti teplot, dobrá přilnavost ke sklu a mědi, vysoký povrchový odpor, malý dielektrický ztrátový činitel, dobré chování při zpracování / při vysekávání, vrtání /, malá nasá-

kavost vodou a vysoká odolnost vůči korozi.

Požadavek, jehož význam se v poslední době stále zvyšuje, je požadavek těžké hořlavosti. V mnoha oblastech má tento požadavek - s ohledem na ohrožení lidí a věcných pohot - prioritu, tak tomu je například u konstrukčních materiálů pro stavbu letadel a motorových vozidel a pro prostředky veřejné dopravy. U elektrotechnických a zejména elektronických použití nelze od těžké hořlavosti materiálů pro desky vodičů - s ohledem na vysokou cenu na ně montovaných elektronických stavebních prvků - upustit.

Pro stanovení chování při hoření se proto musí provádět nejpřísnější zkoušky materiálů, totiž zařazení do skupin V-0 podle UL 94 V. Při této zkoušce se zkušební těleso opaluje svisle na dolním okraji definovaným plamenem. Součet dob hoření deseti zkušebních těles nesmí překročit 50 s. Tento požadavek se dá jen těžko splnit, především tehdy, když tloušťky stěn jsou malé, jako je tomu v elektronice. Epoxidová pryskyřice, používaná ve světovém měřítku pro FR4 lamináty tyto požadavky nesplňuje, protože vztaženo k pryskyřici - obsahuje asi 30 až 40 % aromatických epoxidových složek bromovaných na jádře, to znamená asi 17 až 21 % bromu. Pro jiné účely se používají srovnatelně vysoké koncentrace sloučenin halogenů a často jsou ještě kombinovány s trioxidem antimonitým jakožto synergikem. Problematika těchto sloučenin spočívá v tom, že na jedné straně sice působí jako vynikající ochranný prostředek proti hoření, ale na druhé straně mají také velice povážlivé vlastnosti. Tak napří-

klad trioxid antimonitý je na seznamu rakovino-
tvorných chemikálií, a aromatické sloučeniny bro-
mu se při tepelném rozkladu štěpí nejen na ra-
dikály bromu a bromovodík, které vedou k silné
korozi, ale kromě toho mohou aromáty, které
jsou vysoce bromované tvořit i vysoce toxické
polybromdibenzofurany a polybromdibenzodioxiny.
Značné potíže připravuje také odstranování sta-
rého odpadu, obsahujícího brom a toxického od-
padu.

Z těchto důvodů nechyběly pokusy nahradit
prostředky ochrany proti hoření méně problemati-
ckými látkami. Tak se například navrhovaly plni-
va se zhašecím účinkem, jako například hydráty
oxidu hlinitého / viz : "J. Fire and Flammabili-
ty " ,vol. 3 /1972/, strany 51 ff/,zásadité uhli-
čitany hlinité / viz : " Plast. Engng " ,Vol. 32
/1976/ , strany 41 ff / a hydroxidy hořečnaté
/EP-US 0 243 201 /, stejně tak jako zeskelnatu-
jící plniva, jako boráty /viz: " Modern Plastics",
Vol. 47 /1970/ , no.6, strany 140 ff / a fosfo-
rečnany /US-PS 2 766 139 a US-PS 3 398 019/.
Všechna tato plnivamají ale ten nedostatek, že
značně zhoršují mechanické, chemické a elektrí-
cké vlastnosti sendvičových materiálů. Kromě to-
ho vyžadují speciální , nejčastěji nákladnější
techniky zpracování, neboť mají sklon sedimen-
tovat a zvyšovat viskozitu plněného systému
pryskyřice.

Již byla také popsána účinnost červeného
forforu zabranujícího hoření/GB-PS 1 112 139/,

popřípadě v kombinaci s nejjemněji rozptýleným dioxidem křemičitým nebo hydrátem trioxidu hlinitého /US-PS 3 373 135/. Při tom se získají materiály, jejichž použití pro elektrotechnické a elektronické účely je - s ohledem na kyselinu fosforečnou, vznikající v přítomnosti vlhkosti a s tím spojené korozivnosti - omezené. Dále byly již navrhovány organické sloučeniny fosforu, jako například estery kyseliny fosforečné, estery kyseliny fosfonové a fosfiny jako additiva zabranující hoření / viz : W.G. Kuryla a A-J. Papa " Flame Retardancy of Polymeric Materials ", Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York , 1973, strany 24 až 38 a 52 až 61 /. Vzhledem k tomu, že tyto sloučeniny jsou známé pro své "změkčující" vlastnosti a proto se také používají ve světovém měřítku jako změkčovadla pro polymery /GB-PS 10 794/, slibuje tato alternativa rovněž málo úspěchu.

Aby se dosáhlo nehořlavosti podle UL 94 V-0, je z DE-OS 38 36 409 známo, že se prepregs vyrábí tak, že se určité ztužující materiály nebo plošné látky impregnují suspenzí prostředku pro ochranu proti hoření, které neobsahují halogeny a obsahují dusík a fosfor v roztoku sestávajícím z aromatických, heterocyklických a/nebo cykloalifatických epoxidových pryskyřic / které nejsou na jádru halogenovány nebo ve formě s jádrem halogenovaným ale s malým obsahem halogenu / a aromatických polyaminů a/nebo alifa-

tických amidů jakožto tvrdidlem. Prostředky pro ochranu proti hoření jsou při tom melaminové pryskyřice prosté halogenů nebo organické estery kyseliny fosforečné, zejména melaminkyanuráty, melaminfosforečnan, trifenyfosforečnan a difenylkresylfosforečnan, jakož i jejich směsi. Ale i toto řešení je málo úspěšné, protože použitá plniva zvyšují stále nasákavost vodou a proto desky pro vodiče již neodpovídají specifickým zkouškám.

Pro vytvoření epoxidových pryskyřic bránících vznícení mohou sloužit i organické sloučeniny fosforu, jako například sloučeniny fosforu obsahující epoxidové skupiny, které se dají ukotvit v síti epoxidové pryskyřice. Tak jsou například z EP-PS O 384 940 známy směsi epoxidových pryskyřic, které obsahují komerčně získatelnou epoxidovou pryskyřici, která obsahuje aromatický polyamin 1,3,5-tris/3-amino-4-alkylfenyl/-2,4,6-trioxo-hexahydrotriazin a sloučeninu fosforu, obsahující epoxidové skupiny, na bázi glycidylfosforečnanu, glycidylfosfonátu nebo glycidylfosfinátu. S takovými směsmi epoxidové pryskyřice se dají - bez přísady halogenů - vyrobit těžkohořlavé lamináty popřípadě sendviče, které se dají zařadit do stupnice V-0 podle UL⁹⁴, které mají teplotu zesílnění $> 200^{\circ}\text{C}$. Kromě toho se tyto epoxidové směsi dají zpracovat srovnatelně s používanými epoxidovými pryskyřicemi.

Desky pro vodiče jsou na bázi výroby elektrických plochých montážních skupin. Slouží ke

spojování nejrůznějších elektronických a mikroelektronických stavebních prvků, které se spolu spojují na elektronické zapojení. Při tom se stavební prvky - pomocí komplexních, vysoce automatizovaných procesů osazování - spojují slepením nebo spájením s deskou vodičů. I u osazování plochými montážními skupinami směřuje trend ke stále racionálnějším výrobním metodám. Proto se v technice SMD používá stále častěji IR-Reflow letování, které nahradí v budoucnosti v co nejširším měřítku jiné způsoby letování. Při tomto způsobu se celá deska pro vodiče zahřívá IR-ozařováním po dobu několika sekund na teploty $> 260^{\circ}\text{C}$; při tom se prudce odpaří voda absorbovaná v desce vodičů. Pouze lamináty s velmi dobrou interlaminární přilnavostí vydrží IR-letovací procesy bez porušení delaminací. Ke zmenšení tohoto nebezpečí se navrhovaly nákladné procesy kondicionování / viz například : " Galvanotechnik", sv. 84 /1993/, strany 3865 až 3870/.

Kritické jsou v tomto ohledu především tak zvané multilayer -vodičové desky /ML/, které činí velkou část dnes vyráběných vodičových desek. Tyto vodičové desky obsahují množství vodičových rovin, které jsou od sebe vzdáleny a izolovány sendviči z epoxidové pryskyřice. Trend se v technice ML směřuje ale ke stále vyššímu počtu vodičových rovin ; tak se dnes vyrábí multilayerové vodičové desky s více než 20 vodičovými rovinami. Vzhledem k tomu, že je nutné se z technických důvodů vyhnout příliš velké celkové tloušťce těchto vodičových desek, zmenšuje se neustále vzdálenost mezi vodičovými rovinami a tím se stává stále problematičtější in-

terlaminární přilnavost a tím přilnavost mědi u ML-laminátů. Při IR-letování se na tento typ vodičových desek kladou kromě toho zvláště velké požadavky co se týká jejich odolnosti v pájce.

U EP-PS 0 384 940 je - jak již bylo uvedeno - známo, že se pomocí modifikace impregnovaných pryskyřic fosforem dají vyrobit lamináty s požadovanou odolností vůči hoření bez halogenů. Při výrobních pokusech se ale ukázalo, že u laminátů modifikovaných fosforem vzniká nebezpečí delaminace při IR-letování. Z tohoto vyplynula proto nutná potřeba elektrolaminátů, u nichž by se dosáhla jednak odolnost vůči hoření, která se požaduje, bez použití halogenů, například vestavbou fosforu do matrice pryskyřice, které by ale na druhé straně byly vhodné pro IR-letování, které bylo zavedeno v SMD-technice. Pro tento účel jsou nezbytné elektrolamináty s extrémně vysokou odolností vůči pájce.

V technice vodičových desek se používá především High-Pressure-Cooker-Test /HPCT/ a stanovení tak zvané odolnosti vůči pájce, aby se přezkoušela vhodnost laminátů pro vysokou tepelnou zatížitelnost. Při HPCT se vzorek laminátu, zbavený mědi, /5 x 5 cm / zatěžuje při 120 °C a asi 1,4 baru tlaku vodní páry 2 h a potom se nechá plavat ve 260 °C horké pájce, přičemž se měří doba až do delaminace. Kvalitativně dobré lamináty nevykazují při tom až do > 20 s žádnou delaminací. Odolnost vůči pájce se stanovuje na vzorkách laminátu o velikosti 2 x 10 cm, tím že se tyto ponoří do 288 °C horké

pájky a zjišťuje se doba až do delaminace .

Pro technické použití je postačující stálost při skladování základních materiálů dalším podstatným požadavkem . To platí zejména pro prepregs pro výrobu multilayer -vodičových desek. Při tom se speciální vnitřní vložky, kaširované mědi, slisují s prepregs, jakož i s měděnými fóliemi. Pro multilayer-vodičové desky s optimální interlaminární přilnavostí a tím odolností vůči pájce, která vystačí k tomu , aby tyto přestály bez nebezpečí rozrušení delaminací IR-letovací procesy, je předpokladem přesně přizpůsobená reaktivita , stejně jako optimální chování při tečení při lisování. Tyto vlastnosti nezbytně pro zpracování se nastaví u fabrikovaných polotovarů. Aby se zajistilo, že při výrobě multilayer-vodičových desek se ještě zachovají vlastnosti pro zpracování, vyžaduje se pro prepregs stálost při skladování

> 3 měsíce. Během této doby se reaktivita smí měnit o maximálně 10 %. U základních materiálů vodičových desek, prostých halogenů, odolných vůči hoření, se až dosud dá tento požadavek jen stěží splnit. Tak se může opatřeními pro vestavbu organických složek fosforu, stejně tak jako pro zlepšení interlaminární přilnavosti a odolnosti vůči pájce ovlivnit stálost prepregs při skladování.

Podstata vynálezu

Úlohou vynálezu je uvést technicky jednodu-

ché a tím cenové přístupné směsi epoxidové pryskyřice, které jsou zpracovatelné srovnatelně jako technicky používané epoxidové pryskyřice - na základě stálosti při skladování, odpovídající požadavkům - pro výrobu prepregs a laminátů, vhodné pro multilayer-techniku, které - bez halogenů - poskytují těžko hořlavé, to znamená podle specifikace V podle UL 94 zařaditelné formovací látky, a mají tak velkou odolnost vůči pájce, že jsou možné IR-letovací procesy bez delaminace.

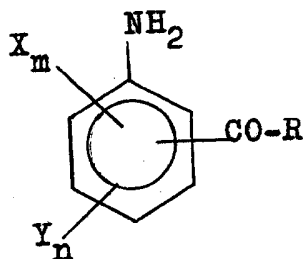
Toto je podle vynálezu dosaženo tím, že směsi epoxidových pryskyřic obsahují následující složky :

epoxidovou pryskyřici, modifikovanou fosforem, s epoxidickou hodnotou 0,02 až 1 mol/100 g, vystavěnou ze strukturních jednotek, které se odvozují od

/A/ polyepoxidových sloučenin s minimálně dvěma epoxidovými skupinami pro molekulu a

/B/ anhydridů kyseliny fosfinové nebo poloesterů kyseliny fosfonové:

dikyandiamid a/nebo aromatický amin následující struktury jako tvrdidlo



příčemž platí následující :

X je atom H a Y alkylová skupina s 1 až 3 atomy C a m popřípadě n znamená celé číslo od 0 až 4 s tím opatřením, že $m + n = 4$,
R je OH- nebo NR^1R^2 -skupina, přičemž zbytky R^1 a R^2 - nezávisle na sobě - znamenají atom H , alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy C nebo aralkylovou skupinu nebo jeden ze zbytků R^1 a R^2 má tento význam a druhý zbytek je skupina NR^3R^4 , s R^3 popřípadě R^4 ve významu H nebo alkylu s 1 až 3 atomy C , nebo R^1 a R^2 tvoří spolu s atomem N heterocyklickou skupinu; a aminový uryclovač vytvrzování.

Epoxidové pryskyřice, modifikované fosforem obsažené ve směsích epoxidové pryskyřice podle vynálezu, se vyrobí reakcí komerčních polyepoxidových pryskyřic / polyglycidyllových pryskyřic / s následujícími sloučeninami fosforu :

anhydridy kyseliny fosfinové; anhydridy kyseliny fosfinové s alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými, arylovými nebo aralkylovými zbytky ; například lze jmenovat : anhydrid dimethylfosfinové kyseliny, anhydrid methylethylfosfinové kyseliny, anhydrid diethylfosfinové kyseliny, anhydrid dipropylfosfinové kyseliny, anhydrid ethylfenylfosfinové kyseliny a anhydrid difenylfosfinové kyseliny ; anhydridy bis-fosfinové kyseliny : anhydridy bis-fosfinových kyselin, zejména odvozené od alkan-bis-fosfinových kyselin s 1 až 10 atomy uhlíku ve sku-

pině alkanu ; například lze jmenovat : anhydrid methan-bis-1,1-methylfosfinové kyseliny, anhydrid ethan-1,2-bis-methylfosfinové kyseliny, anhydrid ethan-1,2-bis fenylfosfinové kyseliny a anhydrid butan-1,4-bis-methylfosfinové kyseliny ; anhydridy kyseliny fosfonové : anhydridy odvozené od fosfonových kyselin s alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými, arylovými nebo aralkylovými zbytky, například lze jmenovat : anhydrid methanfosfonové kyseliny, anhydrid ethanfosfonové kyseliny , anhydrid propanfosfonové kyseliny, anhydrid hexanfosfonové kyseliny a anhydrid benzenfosfonové kyseliny;

poloestery kyseliny fosfonové :, s výhodou se používají poloestery, to znamená monoestery odvozené od fosfonových kyselin s alkylovými zbytky / s výhodou s 1 až 6 atomy uhlíku / nebo s arylovými zbytky / zejména benzenfosfonová kyselina / s alifatickými alkoholy, zejména nízkovroucími alifatickými alkoholy , jako methanolem a ethanolem ; například lze jmenovat : monomethylester methanfosfonové kyseliny, monoethylester propanfosfonové kyseliny a monomethylester benzenfosfonové kyseliny; poloestery kyseliny fosfonové se mohou vyrobit parciální hydrolýzou odpovídajících diesterů kyseliny fosfonové, zejména pomocí louhu sodného ,nebo parciálním zesterifikováním volných fosfonových kyselin s odpovídajícím alkoholem.

Výroba epoxidových pryskyřic modifikovaných fosforem, uvedeného druhu, je také popsána v německých vykládacích spisech 43 08 184 a 43 08 185.

Pro výrobu epoxidových pryskyřic, modifikovaných fosforem, se mohou všeobecně používat jak alifatické tak i aromatické glycidylové sloučeniny, stejně tak jako jejich směsi. S výhodou se používají bisfenol-A-diglycidylether, bisfenol-F-diglycidylether, polyglycidylether fenol/formaldehydových a kresol/formaldehydových novolaků, diglycidylestery kyseliny ftálové, isoftálové, tereftálové a tetrahydroftálové jakož i směsi těchto epoxidových pryskyřic. Dále polyepoxydy jsou popsány v " Handbook of Epoxy Resins " Henry Lee a Kris Neville, McGraw-Hill Book Company 1967, a v monografii Henry Lee " Epoxy Resins " , American Chemical Society 1970.

Z palety možných epoxidových pryskyřic, modifikovaných fosforem se ukázaly být pro výrobu elektrolaminátů odolných vůči pájce jako zejména výhodné epoxidové pryskyřice modifikované kyselinou fosfonovou, jako například epoxidové pryskyřice modifikované methyلفosfonovou, ethyلفosfonovou a propyلفosfonovou kyselinou, a to zejména s obsahem fosforu mezi 2 až 5 % hmot. Výhodné jsou dále epoxidové pryskyřice modifikované fosforem, minimálně s jednou epoxidovou funkcí ve středu, zejména ty, které mají ve středu minimálně dvě epoxidové funkce. Takovéto epoxidové pryskyřice modifikované fosforem se mohou vyrobit reakcí epoxynovolakových pryskyřic s funkcí asi 3 až 4 s anhydridy kyseliny fosfonové. Epoxidové pryskyřice modifikované fosforem obsahují 0,5 až 13 % hmot. fosforu, s výhodou 1 až 8 % hmot.. Obsah fosforu směsí epoxidových pryskyřic celkem, to znamená směsí

impregnovaných pryskyřic, je 0,5 až 5 % hmot., s výhodou 1 až 4 % hmot.

Směsi epoxidových pryskyřic podle vynálezu obsahují s výhodou dodatečně epoxidovou pryskyřici prostou fosforu nebo sloučeninu s fenolickými OH-skupinami prostou glycidylových skupin. Epoxidová pryskyřice prostá fosforu se získá reakcí bisfenolglycidyletheru s přebytkem bisfenolu-A. Sloučenina prostá glycidylových skupin je Bisfenol-A, bisfenol-F nebo vysokomolekulární fenoxypreskyřice, která se vyrobí kondenzací bisfenolu-A nebo bisfenolu-F s epichlorhydrinem.

Přísada epoxidové pryskyřice prosté fosforu slouží pro docílení určitých vlastností laminátů vyrobených ze směsí epoxidové pryskyřice. Výroba a strukturní výstavba takovýchto pevných pryskyřic je popsána v H. Batzer "Polymere werkstoffe", svazek III / Technologie 2 /, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984, strany 178 ff. Při tom se jedná o výše molekulární bisfenol-A-diglycidylethery a prodlouženým řetězcem s epoxidovou hodnotou 0,22 až 0,29 ekvivalentů /100 g. Ve směsích epoxidových pryskyřic podle vynálezu se s výhodou používají epoxidové pryskyřice prosté fosforu s epoxidovou hodnotou 0,22 až 0,25 ekvivalentů/100 g. Viskozita těchto pryskyřic je, měřeno při 120 °C mezi 300 až 900 mPa.s. Obsah epoxidové pryskyřice prosté fosforu ve směsi epoxidové pryskyřice je vesměs mezi 0 až 30 % hmot., s výhodou mezi 0 až 10 % hmot. složka epoxidové pryskyřice prosté fosforu smí být přimísena jen v takovém množství, aby

veškerá směs obsahovala ještě tolik fosforu, aby byl splněn požadavek odolnosti proti hoření podle UL-94 V-specifikace. Za přítomnosti epoxidových pryskyřic modifikovaných fosforem s vysokým obsahem fosforu se proto může přidat více epoxidové pryskyřice proste fosforu než za přítomnosti epoxidových pryskyřic s malým obsahem fosforu.

Přísada sloučeniny bez glycidylových skupin s fenolickými skupinami se provádí rovněž pro dosažení určitých vlastností. K tomu slouží napří - klad bisfenol-A a bisfenol-F stejně tak jako fenoxypryskyřice. To jsou lineární kondenzační produkty z bisfenolu-A popřípadě bisfenolu-F a epichlorhydrinu ve formě vysokomolekulárních sloučenin s molekulární hmotností až do 30000; obsah koncových OH-funkcí odpovídající $\leq 1\%$ je velmi nízký. Výroba a vlastnosti takovýchto pryskyřic jsou známe / viz například : " Encyclopedia of Polymer science and Engineering " / Second Edition/, Vol. 6, strany 331 a 332, John Wiley & Sons. Inc., 1986/. Sloučenina s fenolickými OH-skupinami se přidává ke směsím epoxidových pryskyřic podle vynálezu v množstvih 0 až 20 % hmot., s výhodou 0 až 10 % hmot. a zde je nutné přihlížet k tomu, že se fenolické složky prosté glycidylových skupin smí přidávat pouze až do podílu, při kterém je splněn požadavek odolnosti proti hoření podle UL 94 v-specifikace.

Jako tvrdící přísada ve směsích pryskyřic podle vynálezu se používá dikyandiamid a/nebo druhá tvrdící složka na bázi kyseliny aminobenzoové.

Příklady těchto tvrdících přísad jsou 2-aminobenzoová kyselina, 4-aminobenzoová kyselina, 4-amino-2-methylbenzoová kyselina, amid 4-aminobenzoové kyseliny, dimethylamid 4-aminobenzoové kyseliny a hydrazid 4-aminobenzoové kyseliny, přičemž výhodná je 4-aminobenzoová kyselina. Jak dikyandiamid tak i druhá tvrdící složka se mohou sice používat samostatně, s výhodou se ale používá směs tvrdících přísad, přičemž směsí dikyandiamidu a 4-aminobenzoové kyseliny jsou výhodné, zejména, když se používají ve hmotnostním poměru 3,5:1 až 2:1. Jestliže se ze směsí epoxidových pryskyřic podle vynálezu, které obsahují takovouto směs tvrdících přísad, vyrobí prepregs a lamináty, dosáhneme se s překvapením optimum kombinace technicky pro prepregs důležitých vlastností, jako například odolnost vůči páje a stálost při skladování.

Tvrdící přísada se používá v takové koncentraci, aby poměr ekvivalentů mezi epoxidovou funkcí a aktivní funkcí vodíku /NH- popřípadě COOH-funkcí / ve směsích epoxidových pryskyřic podle vynálezu byl 1 : 0,4 až 1 : 1,1, s výhodou 1 : 0,5 až 1 : 0,8. Při přísadě fenolické složky, která je prostá fosforu, je nutné dbát na to, aby se koncentrace epoxidových skupin snížila vhodně s ohledem na fenolické OH-skupiny. Všeobecně je obsah tvrdící přísady ve směsi pryskyřice 0,5 až 35 % hmot., s výhodou 2 až 12 % hmot.

Z JP-OS 58-142913 jsou známy složení pryskyřice, které obsahují polymaleinimidy, amidy kyseliny aminobenzoové a epoxidové pryskyřice. Tato složení se sice hodí pro výrobu skelných laminátů, ale tyto lamináty nemají bez halogenů žádnou odolnost vůči hoření podle UL 94 V.

Jako aminické urychlovače vytvrzování slouží obvykle terciární aminy a imidazoly, které se používají při vytvrzování epoxidových pryskyřic. Jako aminy se hodí například tetramethylethylen-diamin, dimethyloktylamin, dimethylaminoethanol, dimethylbenzylamin, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)-fenol, N.N'-tetramethyldiaminodifenylmethan, N.N'-dimethylpiperazin, N-methylmorfolin, N-methylpiperidin, N-ethylpyrrolidin, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]-oktan a chinoliny. Vhodné imidazoly jsou například 1-methylimidazol, 2-methylimidazol, 1,2-dimethylimidazol, 1,2,4,5-tetramethylimidazol, 2-ethyl-4-methylimidazol, 1-kyanoethyl-2-fenylimidazol, a 1-/4,6-diamino-s-triazinyl-2-ethyl-/2-fenylimidazol. Urychlovač se přidává v koncentraci 0,01 až 2 % hmot., s výhodou 0,05 až 1 % hmot., vždy vztaženo na směs epoxidové pryskyřice.

Pro výrobu prepregů se rozpustí různé složky odděleně nebo společně - v cenově výhodných rozpouštědlech, jako například acetonu, methylethylketonu, ethylacetátu, methoxyethanolu, dimethylformamidu a toluenu, nebo ve směsích takovýchto rozpouštědel, popřípadě se spojí na jeden roztok. Roztok se potom zpracuje na běžných impregnačních zařízeních, to znamená používaných pro impregnaci

vláken z anorganických nebo organických materiálů, jako skla, kovu, minerálů, uhlíku, aramidu, polyethylensulfidu a celulózy, stejně tak jako z nich vyrobených tkanin nebo roun nebo pro povlékání plochých látek, jako například kovových fólií nebo plastových fólií. Popřípadě mohou impregnační roztoky obsahovat i další přísady prosté halogenů, které zlepšují odolnost vůči hoření, které mohou být zčásti homogenně rozpuštěny popřípadě dispergovány. Takovýmito přísadami mohou být například melaminkyanuráty, melaminfosfáty, práškový polyetherimid, polyethersulfon a polyimid.

Pro výrobu prepregs pro techniku vodičových desek se používá převážně skleněná tkanina. Pro multilayer-vodičové desky se používají zejména prepregs z typů skleněných tkanin s plošnou hmotností 25 až 200 g/m². S impregnačními roztoky výše uvedeného druhu se dají vyrobit i prepregs podle požadavku s malými plošnými hmotnostmi. Impregnované nebo povlečené ztužovací materiály popřípadě vkládané složky se usuší za zvýšené teploty, přičemž se jednak odstraní rozpouštědlo a jednak dojde k předpolymeraci impregnované pryskyřice. Vesměs dosáhne se takto mimořádně dobrý poměr nákladu k dosažitelným vlastnostem.

Získaná povlečení a prepregs jsou nelepivá a při teplotě místnosti jsou při skladování stálá tři a více měsíců, to znamená, že jsou dostatečně stálé při skladování. Při teplotách sž do

220 °C se dají slisovat na sendviče, které se vyznačují vysokými teplotami skelného přechodu až do 170 °C a inherentní těžkou hořlavostí. Jestliže se použijí jako vkládaný materiál, například skleněná tkanina s hmotnostním podílem 60 až 62 %, vztaženo na laminát, tak zkouška na hořlavost podle UL 94 V - bez přísady sloučenin halogenů nebo jiných přísad zabranujících hoření vyhoví i u zkušebních těles s tloušťkou stěny 1,6 mm nebo dokonce 0,8 mm vyhoví bezpečně zařazení V-0. Při tom se ukázalo, že je zejména výhodné, že se netvoří žádné korozivní nebo zejména toxické štěpné produkty a silně se zmenší vývoj kouře - ve srovnání s jinými polymerními materiály, zejména ve srovnání s formovacími látkami z epoxidové pryskyřice obsahující brom.

Lamináty, vyrobené ze směsí epoxidových pryskyřic podle vynálezu, se vyznačují, zejména při použití směsí vytvrzovacích přísad, kombinací dobrých vlastností, které jsou atraktivní pro techniku, jako například přilnavostí mědi, interlaminní přilnavostí, odolností vůči pájce a stálostí při skladování.

Příklady provedení vynálezu

Vynález má být ještě blíže vysvětlen pomocí příkladů provedení / h_d = hmotnostní díly /.

Příklad 1

Výroba prepregs

Roztok A h._d. dikyandiamidu /Dicy/- v H h._d.

dimethylformamidu /DMF/- se doplní roztokem C h.d. epoxidové pryskyřice modifikované fosforem /P/EP-pryskyřice / ve formě reakčního produktu /epoxydová hodnota : 0,32 mol/100 g ; obsah fosforu 3,8 %/ z epoxidovaného novolaku / epoxidová hodnota : 0,56 mol/100 g; střední funkčnost : 3,6/ a anhydridu propanfosfonové kyseliny - v G d.h. methylethylketonu /MEK/ a I h.d. ethylacetátu /EA/; potom se přidá k roztoku pryskyřice ještě D h.d. 2-methylimidazolu /MeIm/. Roztokem impregnované pryskyřice, který se při tom získá , se impregnují skleněné tkaniny / typ skleněné tkaniny 7628; plošná hmotnost : 197 g/m²/ pomocí laboratorního impregnačního zařízení za kontinuálního provozu a usuší se ve svislé sušičce při teplotách 50 až 160 °C. Takto vyrobené prepregs jsou nelepivé. Složení impregnačního roztoku pryskyřice a vlastnosti prepregs lze seznat z tabulky 1.

Příklady 2 až 5

Výroba prepregs

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, impregnační roztoky pryskyřice se ale dodatečně doplní B h.d. 4-aminobenzoové kyseliny /ABS/ a E h.d. epoxidové pryskyřice /EP-pryskyřice/, rozpuštěnými v J h.d. dimethylformamidu /DMF/. Epoxidová pryskyřice / epoxidová hodnota : 0,25 mol/100 g ; viskozita při 120 °C : 380 mPa.s/ se vyrobí reakcí bisfenol-A-diglycidyletheru s přebytkem bisfenolu-A. Složení impregnačních roztoků pryskyřice a vlastnosti prepregs lze seznat z tabulky 1.

Příklad 6

Výroba prepregs

Postupuje se jako v příkladu 1, impregnační roztok pryskyřice se ale dodatečně doplní B h.d. 4-aminobenzoové kyseliny /ABS/ a F h.d. fenoxypryskyřice /Phen-pryskyřice/, rozpustěné ve J h.d. dimethylformamidu /DMF/, fenoxypryskyřice /molekulární hmotnost : 25000 až 30000 : hodnota hydroxyly : 6 % / je lineární kondenzát z bisfenol-A a epichlorhydrinu, prostý glycidylových skupin. Složení impregnačního roztoku pryskyřice lze seznat z tabulky 1.

Tabulka 1

složení impregnačních roztoků pryskyřice a vlastnosti prepregs

příklad č.	1	2	3	4	5	6	7
složky /h.d./							
A /Dicoy/	4,9	3,5	3,0	3,0	2,5	3,0	-
B/ABS/	-	1,0	1,5	2,0	3,0	1,5	12
C/P/EP-pryskyřice/	95	85	86	85	84	86	88
/D/Melm/	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-
/E-EP-pryskyřice/	-	10	10	10	10	-	-
F/Phen-pryskyřice/	-	-	-	-	-	10	-
G/MEK/	66	70	70	70	70	50	66
H/DMF/	29	6	6	6	6	6	30
I/EA/	5	4	4	4	4	4	4
J/DMF/	-	20	20	20	20	40	-
Naměřené hodnoty:							
zbytkový obsah							
rozpuštědla/%/	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
zbytková doba gelovatění po 3 měsících/v % ^{od} výchozí							
hodnoty/	90	93	90	75	30	60	zgelovatění

Zbytkový čas gelovatění se určí tak, že se od prepregs mechanicky oddělená impregnační pryskyřice, prostá skleněných vláken / 0,2 až 0,3 g/ nanese na topnou desku předehřátou na 170 °C. Asi po 30 s se natavený vzorek pryskyřice míchá rovnoměrně skleněnou nebo dřevěnou tyčinkou. Změna viskozity se pozoruje tažením asi 30 mm dlouhých vláken z taveniny. Ke gelovatění dojde, když se už nedají vytáhnout žádná vlákna. Casový úsek / v s /, zjištěný stopkami od nanesení pryskyřice na topnou desku až k předčasnému odtržení vláken je doba gelovatění.

Příklad 7

Srovnávací pokus

Postupuje se stejně jako v příkladu 1, impregnační roztok pryskyřice se ale doplní - místo A h.d. dikyanamidu /Dicy/- B h.d. 4-aminobenzoové kyseliny /ABS/, rozpuštěné v H h.d. dimethylformamidu /DMF/; kromě toho se nepřidá žádný urychlovač vytvrzování /D/. Složení impregnačního roztoku pryskyřice a vlastností prepregs lze seznat z tabulky 1.

Příklady 8 až 14

Výroba a zkoušení laminátů

Po osmi prepregs / typ skleněné tkaniny 628 :, plošná hmotnost : 197 g/m² /, vyrobených podle příkladů 1 až 7, oboustranně kaširovaných 35 µm tlustou Cu-folií, se slisují v lisu při 175 °C a 20 barech. 1,5 až 1,6 mm tlusté lamináty se po 40 minutách vyjmou z lisu a potom se dotemperovávají 2 hodiny při 175 °C. Na tělesech, získaných tímto způsobem se

zkouší-pomocí dynamickomechanické analýzy /DMTA/ -
teplota T_g skelného přechodu, hořlavost podle UL
94 V, přilnavost měděné fólie, Measlingův test ,
High-Pressure-Cookerův test a odolnost vůči páj-
ce. Získané hodnoty lze seznat z tabulky 2.

Tabulka 2

Vlastnosti laminátů

příklad č.	8	9	10	11	12	13	14
prepregs odpovída- jící příkladům č.	1	2	3	4	5	6	7
Naměřené hodno- ty:							
T_g /°C/	170	168	161	156	160	155	160
střední doba hoření podle UL 94 V /s/	2,7	4,7	4,9	4,7	4,8	4,4	3,9
odstupňování	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
přilnavost mě- děné fólie při teplotě místnosti /N/mm/	48	52	53	49	49	51	47
Measlingův test	+	+	+	+	+	+	+
High-Pressure- Cooker-test /s/	12	18	>20	>20	>20	>20	>20
odolnost vůči pájce při 288 °C /s/	50	115	115	125	144	95	600

Testy prováděné na laminátech probíhají následovně :

přilnavost nakaširované mědi

25 mm široký a 100 mm dlouhý pásek měděné folie se na 20 mm délce oddělí od tvrdé skleněné tkaniny a stáhne se svisle pomocí vhodného zařízení rychlostí stahování 50 mm/min; při tom se měří síla F/N , která je k tomu nutná .

Measlingeův test

Zkouška se provádí na zkušebních tělesech , které nejsou kaširovány mědí / velikost : 20 mm x 100 mm/. Zkušební těleso se namáčí 3 min do LT26-roztoku, teploty 65 °C / složení : 850 ml deionizované vody , 50 ml HCl p.a. , 100 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 50 g thiomocoviny/, opláchně se tekoucí vodou a potom se vloží na 20 minut do vařící se vody. Po usušení na vzduchu /2 až 3 minuty / se vzorek namáčí po dobu 10 s do 260 °C teplé pájky. Laminát při tom nesmí delaminovat.

High-Pressure-Cooker-Test

Dvě zkušební tělesa o velikosti 50 mm x 50 mm se vloží na 2 h v atmosféře vodní páry s teplotou 120 až 125 °C do vysokotlakého autoklavu. Potom se usušené vzorky , které se suší 2 min, položí na 20 s na 260 °C horkou pájku. Zkušební tělesa nesmí při tom delaminovat .

Odolnost vůči pájce

Zkouška se provádí podle DIN TEC 259 za použití pájky podle oddílu 3.7.2.3. Používají se zkušební tělesa o velikosti 25 mm x 100 mm, které se

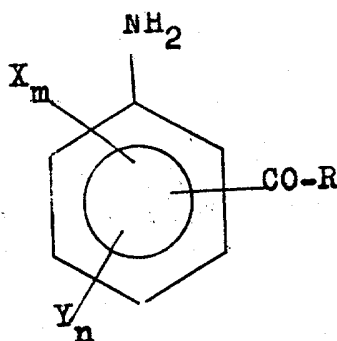
ponoří do pájky s teplotou 288 °C, a měří se čas až do vzniku delaminací nebo bublin.

č.j. 018117
 došlo 07. III. 97
 UŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
 PŘI.
 -26-

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Směsi epoxidových pryskyřic pro výrobu prepreps a sendvičů , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují následující složky :
 epoxidovou pryskyřici modifikovanou fosforem s epoxidovou hodnotou 0,02 až 1 mol/100g, vystavěnou ze strukturních jednotek, které se odvozují od

- A/ polyepoxidových sloučenin s nejméně dvěma epoxidovými skupinami na molekulu a
- /B/ anhydridů kyseliny fosfinové , anhydridů kyseliny fosfonové nebo poloesterů kyseliny fosfonové ,
- dikyandiamid a/nebo aromatický amin následující struktury jako tvrdidlo



příčemž platí následující:

X je atom H a Y alkylová skupina s 1 až 3 atomy C

a m popřípadě n znamená celé číslo 0 až 4 s tím opatřením, že $m + n = 4$,
R je skupina OH- nebo NR^1R^2 skupina, přičemž zbytky R^1 a R^2 - nezávisle na sobě - znamenají atom H, alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy C nebo aralkylovou skupinu nebo jeden ze zbytků R^1 a R^2 má tento význam a druhý zbytek je skupina NR^3R^4 , s R^3 popřípadě $\text{R}^4 = \text{H}$ nebo alkylu s 1 až 3 atomy uhlíku, nebo R^1 a R^2 dohromady s atomem N tvoří heterocyklickou skupinu,
aminový urychlovač tvrzení.

2. Směsi epoxidových pryskyřic podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují epoxidovou pryskyřici prostou fosforu, vyrobenou reakcí bisfenol-A-diglycidyletheru s přebytkem bisfenolu -A nebo sloučeninu s fenolickými skupinami OH-, prostou glycidyllových skupin, ve formě bisfenolu-A, bisfenol-F nebo vysokomolekulární fenoxypreskyřici získanou kondenzací bisfenolu-A nebo bisfenolu-F s epichlorhydrinem.

3. Směsi epoxidových pryskyřic podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že podíl epoxidové pryskyřice prosté fosforu ve směsi pryskyřice je až 30 % hmot., s výhodou až 10 % hmot.

4. Směsi epoxidových pryskyřic podle nároku 2 nebo 3 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že podíl sloučeniny prosté glycidyllových skupin ve směsi pryskyřice je až 20 % hmot., s výhodou až 10 % hmot.

5. Směsi epoxidových pryskyřic podle jednoho nebo více nároků 1 až 4 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fosforu je 0,5 až 5 % hmot., s výhodou 1 až 4 % hmot. ,vždy vztaženo na směs pryskyřice.

6, Směsi epoxidových pryskyřic podle jednoho nebo více nároků 1 až 5 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že poměr ekvivalentů mezi funkcemi epoxidu a funkcemi NH je 1 : 0,4 až 1 : 1,1 , s výhodou 1 : 0,5 až 1 : 0,8.

7, Směsi epoxidových pryskyřic podle jednoho nebo více nároků 1 až 6 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah tvrdící přísady ve směsi pryskyřice je 0,5 až 35 % hmot., s výhodou 2 až 12 % hmot.

8. Směsi epoxidových pryskyřic podle jednoho nebo více nároků 1 až 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že tvrdící přísada je 2-aminobenzoová kyselina, 4-aminobenzoová kyselina , 4-amino-2-methylbenzoová kyselina,amid 4-aminobenzoové kyseliny methylamid 4-aminobenzoové kyseliny nebo hydrazid 4-aminobenzoové kyseliny a zejména směs dikyandiamidu a 4-aminobenzoové kyseliny.

9. Prepregs a sendviče na bázi anorganických nebo organických ztužujících materiálů ve formě vláken, roun nebo tkanin popřípadě plošných látek, vyrobené ze směsí epoxidových pryskyřic podle jednoho nebo více patentových nároků 1 až 8.

10. Vodičové desky z prepregs , vyrobených z tkaniny ze skleněných vláken podle jednoho nebo více nároků 1 až 8.