



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 08 G 85/00
H 05 K 1/03
C 08 J 5/24
C 09 D 3/48



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT**SCHRIFT A5

⑪

619 251

⑳ Gesuchsnummer: 14797/75

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉓ Anmeldungsdatum: 14.11.1975

㉔ Patent erteilt: 15.09.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.09.1980

⑦② Erfinder:
Dr. Abdul-Cader Sheik, Oberwil BL
Sigfried Wyler, Dornach

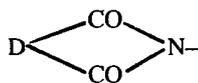
⑤④ **Lagerstabile Lösungen härthbarer Mischungen.**

⑤⑦ Lagerstabile Lösungen von härthbaren Mischungen aus äthylenisch ungesättigten Imiden oder Amidcarbonsäuren und Comonomeren für die Imide bzw. Amidcarbonsäuren werden erhalten, wenn zumindest eine Verbindung mit mindestens einem Furylrest im Molekül zugegen ist, wobei auf 1 Aequivalent Imid oder Amidcarbonsäure 0,05 bis 10 Aequivalente dieser Verbindung entfallen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Lagerstabile Lösungen enthaltend neben Lösungsmittel härtbare Mischungen von

1) Imiden oder Amidcarbonsäuren, welche einen Rest der allgemeinen Formeln I bzw. II



(I)



(II)

in denen D einen zweiwertigen, eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltenden Rest bedeutet, ein- oder mehrmal im Molekül enthalten, und

2) Comonomeren für die Imide bzw. Amidcarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen, welche mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisen, in einer solchen Menge enthalten, dass auf 1 Äquivalent Imid oder Amidcarbonsäuremenge 0,05 bis 10 Äquivalente dieser mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisenden Verbindung kommen.

2. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Imide oder die Amidcarbonsäuren und die Comonomeren in einem solchen Mengenverhältnis enthalten, dass auf 1 Äquivalent Imid der Formel I oder Amidcarbonsäure der Formel II 0,1 bis 1,5 Äquivalente Comonomer kommen.

3. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der gelösten Feststoffe und/oder der zu gelösten Feststoffen führenden Ausgangssubstanzen zwischen 5 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 50 und 70 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lösung, beträgt.

4. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Imide oder Amidcarbonsäuren der Formeln I bzw. II Maleinimide oder Maleinamidcarbonsäuren enthalten.

5. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Comonomere ein polyprimäres Amin oder ein mehrwertiges Phenol oder einen mehrwertigen Alkohol oder eine Polycarbonsäure oder ein Alkenylphenol oder einen Alkenylphenoläther oder ein Azomethin oder ein Gemisch mehrerer dieser Substanzen enthalten.

6. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen, welche mindestens einen Furylrest im Molekül enthalten, flüssig sind und das Lösungsmittel zu 0,5 bis 100 Gew.-% ersetzen.

7. Lösungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Lösungsmittel Furfurylalkohol enthalten.

8. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie nur organische Lösungsmittel enthalten.

9. Lösungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die härtbaren Mischungen die Imide oder Amidcarbonsäuren der Formeln I bzw. II und die Comonomeren ganz oder teilweise in Form von Präpolymeren enthalten.

10. Verwendung von Lösungen nach Anspruch 1 für die Herstellung von Imidgruppen aufweisenden, vernetzten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Substrat oder die Oberfläche eines Körpers mit einer Lösung gemäss Anspruch 1 befeuchtet, danach das Lösungsmittel verdampft und schliesslich härtet und vernetzt.

Die Erfindung betrifft lagerstabile Lösungen, welche härtbare Mischungen von insbesondere Polymaleinimiden und Comonomeren enthalten und die Verwendung dieser Lösungen für die Herstellung von vernetzten Imidgruppen aufweisenden Polymeren.

Bei der Herstellung von kupferkaschierten Laminatplatten, welche insbesondere für gedruckte Schaltungen eingesetzt werden, verwendet man heute als Kunstharz vorwiegend Epoxidharze und für technisch weniger anspruchsvolle Elemente auch Phenol-Formaldehyd-Harze. Ein besonderes Kriterium für die Qualität der kupferkaschierten Platte ist die Haftfestigkeit zwischen der Kupferfolie und der Laminatplatte. Die Grenzspezifikation liegt bei herkömmlichen Platten auf Epoxidharzbasis bei 3,6 kp/in nach NEMA-Norm LI 1-1971 (US-Normvorschrift der «National Electrical Manufacturers Association»).

Man hat auch bereits kupferkaschierte Lamine auf der Basis von polymerisierten Polymaleinimiden hergestellt. Bei der Herstellung der Platten wurden zunächst das Glasgewebe mit der Schmelze oder der Lösung des härtbaren Maleinimids und gegebenenfalls der Comonomeren und Polymerisationskatalysatoren oder der Präpolymeren imprägniert und danach das so erhaltene Material in mehreren Lagen übereinander mit der Kupferfolie heiss verpresst. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise auf die folgende Publikation hinzuweisen: F.P. Darmory et al «Polyimide laminating resin for multilayer printed wiring boards» Insulation/Circuits, October 1974, 25-29.

Gegenüber den herkömmlichen kupferkaschierten Laminatplatten auf Epoxidharzbasis weisen diejenigen auf Polymaleinimidharzbasis grosse Vorteile auf. Sie sind nämlich wärmebeständiger und weisen eine wesentlich grössere Dimensionsstabilität auf. Bisher haben derartige kupferbeschichtete Laminatplatten auf Polymaleinimidharzbasis aber noch keinen grossen Eingang in die Elektroindustrie gefunden, weil die Kupfer-Laminatplatten-Haftung nicht den Anforderungen genügt. Die Haftfestigkeit liegt bei diesen bekannten Platten, bei denen die Kupferfolien nach einem bekannten Messing-Treatment oberflächlich modifiziert sind, zwischen 1,5 und 2,4 kp/in.

In dem SU-Patent 345 156 wird ein Verfahren zur Herstellung von Addukten des Furfurylalkohols mit aromatischen Dimaleinimiden beansprucht. Die gefällten Addukte lassen sich schwer mit anderen Comonomeren zu Präpolymeren vorkondensieren, so dass brauchbare Imprägnierlösungen nicht realisierbar sind. Wie Versuche gezeigt haben, lassen sich durch Anwendung der durch das SU-Patent beanspruchten Addukte für die Herstellung von kupferkaschierten Laminaten keine genügend festen Kupferhaftungen erzielen.

Die grossen Anforderungen an die Haftung werden von der Industrie aus folgenden Gründen gestellt:

Ein einwandfreies Stanzen, Biegen und Löten und ein gezieltes, sauberes Ätzen gelingt nur im Falle hervorragender Haftung der Kupferfolie an der Laminatplatte. Ein Ablösen der Kupferfolie von der Platte (insbesondere infolge der Wärme beim Löten) führt unweigerlich dazu, dass die dünnen Leitungen auf der Platte ausweichen bzw. «wegschwimmen». Das macht die Herstellung von den als Träger elektronischer Bauteile dienenden Leiterplatten unmöglich.

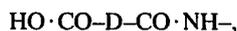
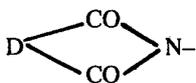
Ein weiterer Grund dafür, dass bisher derartige Polyimid-Lamine noch keinen grossen Eingang in die Technik gefunden haben, ist die Tatsache, dass die entsprechenden Imprägnierlösungen Ursache für Störungen bei der Verarbeitung sind. Bei Verwendung der üblichen Lösungsmittel, wie Methylglykol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Aceton und Methyläthylketon, ergibt sich nämlich auch hier eine sehr schlechte Lagerfähigkeit der Imprägnierlösung. Eine Verdoppelung der Viskosität tritt bei Raumtemperatur bereits innerhalb von ein bis drei Tagen ein. Ausserdem kristallisieren in vielen Fällen bereits nach kurzer Lagerung die Polymaleinimide oder die Präpolymere aus.

Bei dem gegebenen Stand der Technik war die Beschaffung von lagerstabilen Imprägnierlösungen auf Polymaleinimid-Basis, deren Einsatz die Herstellung von kupferkaschierten Laminatplatten mit genügend grosser Haftfestigkeit zwischen

Kupferfolie und Grundplatte ermöglicht, ein besonderes Anliegen der Elektroindustrie und ihrer Zulieferer. Die so gestellte Aufgabe wurde durch die Erfindung in einfacher und eleganter Weise gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind lagerstabile Lösungen enthaltend neben Lösungsmittel härtbare Mischungen von

1) Imiden oder Amidcarbonsäuren, welche einen Rest der allgemeinen Formeln I bzw. II



in denen D einen zweiwertigen, eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltenden Rest bedeutet, ein- oder mehrmal im Molekül enthalten, und

2) Comonomeren für die Imide bzw. Amidcarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen, welche mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisen, in einer solchen Menge enthalten, dass auf 1 Äquivalent Imid oder Amidcarbonsäuremenge 0,05 bis 10 Äquivalente dieser mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisenden Verbindung kommen.

Die Reste der Formeln I oder II sind vorzugsweise zweimal in den Imiden oder Amidcarbonsäuren enthalten. Zusätzlich können Polymerisationskatalysatoren enthalten sein. Auf 1 Äquivalent Imid- oder Amidcarbonsäure kommen vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Äquivalente mindestens einer mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisenden Verbindung.

Da bisher bei der Herstellung von kupferbeschichteten Laminatplatten weder durch Anwendung von Lösungen und Schmelzen von Polymaleinimiden und Comonomeren oder von entsprechenden Präpolymeren noch durch Anwendung von Furfurylalkohol-Maleinimid-Addukten gemäss SU-Patent 345 156 den Anforderungen der Technik genügende Kupferhaftungen realisiert werden konnten, musste die elegante Lösung, welche eine hervorragende Kupferhaftung ermöglicht, wirklich überraschen. Erstaunlich ist auch, dass bei den erfindungsgemässen Lösungen praktisch keine Störungen durch unzureichende Lagerstabilität, d.h. Viskositätsanstieg und Auskristallisierungen nach kurzer Lagerzeit, auftreten.

Bei den erfindungsgemässen Lösungen handelt es sich in den meisten Fällen um kolloide Lösungen, welche als Emulsionen wie auch als Suspensionen vorliegen können. In manchen Fällen, insbesondere bei wenig weit fortgeschrittener Präpolymerbildung, kann es sich ganz oder teilweise auch um molekulardisperse (also echte) Lösungen handeln.

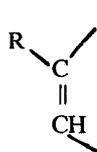
Gemäss der Erfindung liegt die Konzentration aller Feststoffe und der zu den Feststoffen führenden Ausgangssubstanzen in der Lösung im allgemeinen zwischen 5 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 50 und 70 Gew.-%, wobei sich die Gew.-%-Angaben auf die gesamte Lösung beziehen.

Die Imide oder die Amidcarbonsäuren und die Comonomeren liegen in der erfindungsgemässen Lösung in einem solchen Mengenverhältnis vor, dass auf ein Äquivalent Imid der Formel I oder Amidcarbonsäure der Formel II vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Äquivalente Comonomer kommen.

Die meisten der erfindungsgemäss einsetzbaren Imide und Amidcarbonsäuren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Ihre Herstellung kann nach den in der US-Patentschrift 3 010 290 und in der GB-Patentschrift 1 137 592 beschriebenen Methoden durch Umsetzung der entsprechenden Diamine mit den ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden erfolgen.

Die erfindungsgemässen Lösungen können alle die Polyimide (und die entsprechenden Polyamidcarbonsäuren) enthal-

ten, welche bereits in dem FR-Patent 1 555 564 aufgezählt worden sind. Besonders gut geeignet sind den Rest der Formel I enthaltende Maleinimide, bei denen D den zweiwertigen Rest der Formel III

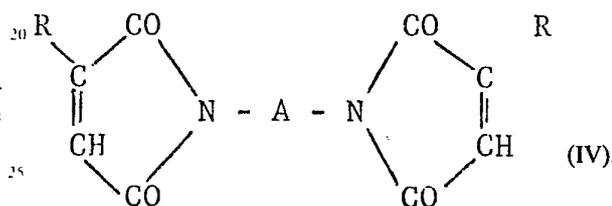


(III)

(I) bedeutet, wobei R Wasserstoff oder Methyl darstellt.

Eine Vorzugsform der Erfindung stellen Lösungen mit Polyimiden, welche den Rest der Formel (I) zwei- oder dreimal im Molekül enthalten, und somit insbesondere Bis- und Tris-maleinimide enthaltende Lösungen dar.

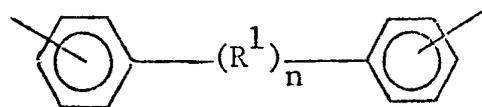
Als besonders gut geeignete Bismaleinimide sind Verbindungen der Formel IV



(IV),

in der A einen zweiwertigen organischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen bedeutet, zu nennen.

Der Rest A in Formel IV entspricht vorzugsweise der Formel



(V),

wobei R¹ einen der Reste $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, $-\text{S}-$ und

$-\text{O}-$ darstellt und n 0 oder 1 ist.

Als Beispiele für bekannte Polyimide, welche für die erfindungsgemässen Lösungen geeignet sind, seien folgende Substanzen genannt:

N,N'-Hexamethylen-bis-maleinimid

50 N,N'-p-Phenylen-bis-maleinimid

N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid

N,N'-4,4'-3,3'-Dichlor-diphenylmethan-bis-maleinimid

N,N'-4,4'-Diphenyläther-bis-maleinimid

N,N'-4,4'-Diphenylsulfon-bis-maleinimid

55 das N,N'-Bis-maleinimid des 4,4'-Diamino-triphenylphosphats,

das N,N'-Bis-maleinimid des 4,4'-Diamino-triphenylthiophosphats,

das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-phosphats,

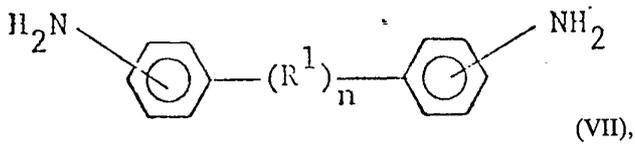
60 das N,N',N''-Trismaleinimid des Tris-(4-aminophenyl)-thiophosphats.

Man kann für die erfindungsgemässen Lösungen auch Mischungen von zwei oder mehreren aller oben erwähnten Polyimide verwenden. Erfindungsgemäss können in den 65 Lösungen selbstverständlich auch die Vorprodukte aller der oben im einzelnen erwähnten Maleinimide, d.h. die den Rest der Formel II enthaltenden Maleinamidcarbonsäuren, verwendet werden.

Als Comonomere enthalten die erfindungsgemässen Lösungen die bekannten Reaktionspartner für Bis-maleinimide oder Mischungen derselben. Hier sind beispielsweise folgende Substanzen aufzuführen:

polyprimäre Amine, mehrwertige Phenole, mehrwertige Alkohole, Polycarbonsäuren, Alkenylphenole, Alkenylphenoläther und Azomethine. Bevorzugt enthalten die Lösungen polyprimäre Amine, Alkenylphenole oder Alkenylphenoläther, Azomethine oder Mischungen mehrerer dieser Substanzen.

Als geeignete Amine sind aromatische oder araliphatische, di- oder triprimäre Amine mit 2 bis 40 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Besonders gut geeignet sind Diamine der Formel



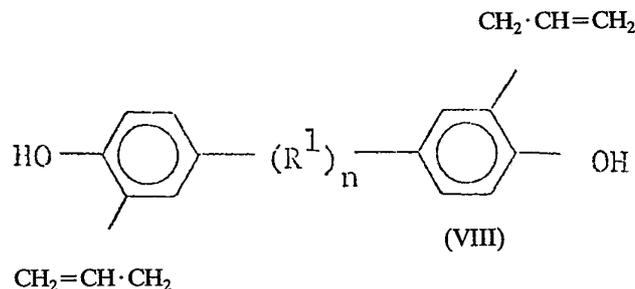
in der R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben. Grundsätzlich sind auch alle die Polyamine einsetzbar, welche bereits in dem FR-Patent 1 555 564 aufgezählt worden sind. Im einzelnen sind als Beispiele die folgenden Polyamine zu nennen:

Triaminobenzol, Melamin, Tetraaminodiphenylmethan, 1,4-Diamino-cyclohexan, die Phenylendiamine, 4,4'-Diaminodiphenyl-methan, 4,4'-Diamino-diphenyl-äther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon und 4,4'-Diaminotriphenylphosphat.

Als Alkenylphenole oder Alkenylphenoläther werden insbesondere Allyl- und Methallylphenole oder die Äther derselben eingesetzt. Sowohl einkernige als auch mehrkernige, vorzugsweise zweikernige, Alkenylphenole bzw. Alkenylphenoläther sind einsetzbar. Dabei enthält bevorzugt mindestens ein Kern sowohl eine Alkenylgruppe als auch eine phenolische, gegebenenfalls verätherte OH-Gruppe.

Alkenylphenole werden bekanntlich durch thermische Umlagerung (Claisen) der Alkenyläther von Phenolen (z.B. des Allyläthers von Phenol) hergestellt. Zu diesen Alkenyläthern gelangt man ebenfalls nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von Phenolen und z.B. Allylchlorid in Gegenwart von Alkali-hydroxid und Lösungsmitteln. Bekanntlich tritt Kondensation (Alkalichloridaustritt) ein.

Ein typisches, gemäss der Erfindung einsetzbares zweikerniges Alkenylphenol ist ein solches der Formel VIII



in der R¹ und n die obige Bedeutung haben.

Gute Ergebnisse liefert gemäss der Erfindung auch der Einsatz von Gemischen von mehrkernigen Alkenylphenolen und/oder Alkenylphenoläthern mit einkernigen Alkenylphenolen und/oder Alkenylphenoläthern. Als Alkenylphenoläther werden bevorzugt solche Substanzen eingesetzt, welche den Molekülrest der Formel IX



in der R² einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, einen Arylrest oder einen Alkenylrest, vorzugsweise Allyl oder Methallyl, bedeutet, einmal oder mehrmals enthalten, wobei das O-Atom in Formel IX die phenolische Ätherbrücke darstellt.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung stellt der Einsatz von Mischungen solcher Substanzen, welche nur eine OH-Gruppe und nur eine Alkenylgruppe am aromatischen Kern enthalten, mit Substanzen, welche mehrere OH-Gruppen und/oder mehrere Alkenylgruppen am aromatischen Kern enthalten, oder von Mischungen der entsprechenden Phenoläther dieser Substanzen dar.

Als Beispiele für Alkenylphenole, welche für die erfindungsgemässen Lösungen einsetzbar sind, sind folgende Substanzen aufzuzählen:

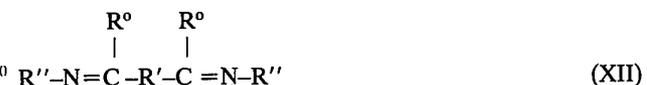
0,0'-Diallyl-bisphenol-A
4,4'-Hydroxy-3,3'-allyl-diphenyl
Bis-(4-hydroxy-3-allyl-phenyl)methan
2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-diallyl-phenyl)propan
Eugenol

Ebenso sind die entsprechenden Methallylverbindungen verwendbar. Anstelle der genannten Alkenylphenole sind auch die entsprechenden Äther dieser Phenole, insbesondere die Methyläther, einsetzbar.

Die erfindungsgemässen Lösungen können als Azomethine insbesondere solche der allgemeinen Formeln



oder



enthalten, in denen

R^o ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder cycloaliphatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Rest mit 6–12 Kohlenstoffatomen, einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder einen heterocyclischen oder heterocyclisch-aliphatischen Rest bedeutet,

R' und R'' mit Ausnahme der Bedeutung für ein Wasserstoffatom die gleiche Bedeutung wie R^o haben, wobei R' zusammen mit R^o unter Einschluss des die beiden Substituenten tragenden C-Atoms auch ein cycloaliphatisches Ringsystem bedeuten können und E einen zweiwertigen organischen Rest mit mindestens 2 und höchstens 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Als spezielle Azomethine seien genannt: 1,6-Benzylidenhexamethyldiamin, N,N'-Benzyliden-p-phenylendiamin, N,N'-Benzyliden-diaminodiphenylmethan, Benzyliden-butylamin, Benzalanilin.

Als mehrwertige Phenole, mehrwertige Alkohole und Polycarbonsäuren können die erfindungsgemässen Lösungen alle bekannten Phenole, Alkohole und Carbonsäuren, welche für die Herstellung von Kunststoffen (Phenolharze, Epoxidharze, Polyester, Polyamide) allgemein verwendet werden, enthalten. Es erübrigt sich deshalb, hier ausführlicher auf diese Comonomeren für die Maleinimide einzugehen.

Als Polymerisationskatalysatoren können die erfindungsgemässen Lösungen ionische und radikalische Katalysatoren enthalten. Sie sollten in dem Reaktionsgemisch im allgemeinen in einer Konzentration von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der reagierenden Komponenten, vorliegen.

Unter den ionischen Katalysatoren eignen sich gemäss der Erfindung besonders tertiäre, sekundäre, primäre Amine oder Amine, welche mehrere verschiedenartige Aminogruppen enthalten (z.B. gemischte tertiär-sekundäre Amine) und quaternäre Ammoniumverbindungen. Diese Amin-Katalysatoren können sowohl Monoamine als auch Polyamine sein. Im Falle der Verwendung von primären und sekundären Aminen sind Monoamine zu bevorzugen. Als Beispiele solcher Amin-Katalysatoren sind die folgenden Substanzen aufzuzählen: Diäthylamin, Tributylamin, Triäthylamin, Triamylamin, Benzylamin, Tetramethyldiaminodiphenylmethan, N,N-Diisobutylaminoacetonitril, N,N-Dibutylaminoacetonitril, heterocyclische Basen, wie Chinolin, N-Methylpyrrolidin, Imidazol, Benzimidazol und deren Homologe, und auch Mercaptobenzothiazol. Als geeignete quaternäre Ammoniumverbindungen sind beispielsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid und Benzyltrimethylammoniummethoxid zu nennen.

Weitere geeignete ionische Katalysatoren sind Alkalimetallverbindungen, wie Alkalialkoholate und -hydroxide. Besonders gut geeignet ist Natriummethylat.

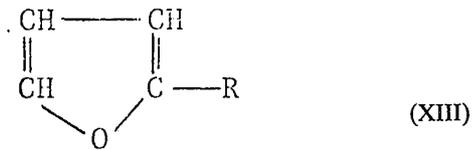
Als radikalische Polymerisationskatalysatoren eignen sich die bekanntesten organischen Peroxide und Hydroperoxide sowie Azoisobutyronitril. Die bevorzugte Konzentration beträgt auch hier 0,1 bis 5,0 Gew.-%.

Weitere für die erfindungsgemässen Lösungen verwendbare Polymerisationskatalysatoren sind Acetyl-acetonate, insbesondere die Acetyl-acetonate der Übergangsmetalle. Die entsprechende Vanadium-Verbindung ist besonders herauszustellen. Diese speziellen Polymerisationskatalysatoren werden auch in der bereits obenerwähnten Konzentration eingesetzt.

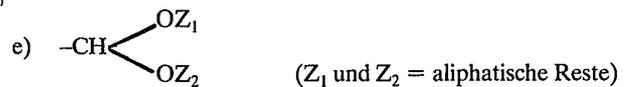
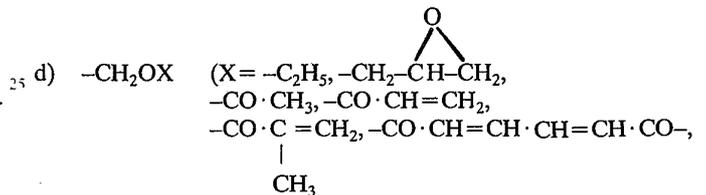
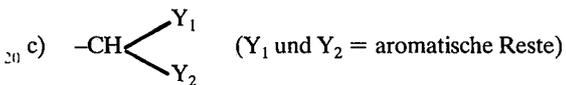
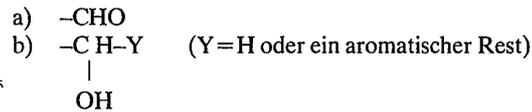
Die erfindungsgemässen Lösungen enthalten als Lösungsmittel vorwiegend organische Lösungsmittel. Grundsätzlich sind alle organischen Lösungsmittel geeignet, welche chemisch indifferent gegenüber den Maleinimiden bzw. Maleinimidcarbonsäuren und gegenüber den Comonomeren sind. Selbstverständlich dürfen dieselben auch gegebenenfalls in der Lösung enthaltene Katalysatoren nicht nachteilig verändern. Vorzugsweise werden als organische Lösungsmittel Aceton und Methyläthylketon verwendet. Auch die Verwendung von beispielsweise Wasser als Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit organischen Lösungsmitteln, ist in die Erfindung mit eingeschlossen.

Die mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisenden Verbindungen können gemäss der Erfindung feste oder flüssige Substanzen sein. Vorzugsweise werden Flüssigkeiten eingesetzt, welche in der Lösung dann praktisch Bestandteile des jeweiligen Lösungsmittels sind. Sie können das Lösungsmittel zu 0,5 bis 100 Gew.-% ersetzen; d.h. derartige, mindestens einen Furylrest aufweisende, flüssige Substanzen, können auch alleiniges Lösungsmittel sein. Das trifft insbesondere für Furfurylalkohol, welcher vorzugsweise in den erfindungsgemässen Lösungen enthalten ist, zu. Wird Furfurylalkohol allein als Lösungsmittel verwendet, so gilt hier ausnahmsweise nicht das vorher erwähnte Gebot der chemischen Indifferenz gegenüber den Maleinimiden bzw. Maleinimidcarbonsäuren.

Die einfachsten der mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisenden Verbindungen können durch die Formel XIII



charakterisiert werden, wobei auch Furan einzuschliessen ist. Der Rest R in dieser Formel kann etwa die folgenden Bedeutungen haben:



Bei den unter b) und c) angeführten Verbindungen handelt es sich vorwiegend um Substanzen, welche durch Anlagerung von Furfurrol an Phenole, insbesondere an Bisphenole oder Dialkylbisphenol, herstellbar sind.

Mindestens einen Furylrest im Molekül aufweisende Verbindungen gemäss der Erfindung sind, wie obige Erläuterung zeigt, auch Furfurylderivate allgemein.

Die erfindungsgemässen Lösungen werden vorwiegend als Imprägnierlösungen eingesetzt. Grundsätzlich ist jedoch auch eine Verwendung für die Oberflächenbeschichtung, d.h. insbesondere im Lacksektor, denkbar. Als Imprägnierlösungen dienen sie beispielsweise zur Herstellung von Prepregs aller Art, insbesondere von chopped Glasfaser-Prepregs für Kunststoffpressmassen. Als Imprägnierlösungen sind sie auch vorteilhaft beim Filamentwindung-Verfahren einsetzbar.

Sowohl bei der Verwendung als Imprägnierlösung als auch beim Einsatz im Lacksektor erfolgt nach der Verdampfung des Lösungsmittels die Härtung durch etwa 1- bis 5stündiges Erhitzen auf 100 bis 300° C. Dabei werden die Imidgruppen aufweisenden, vernetzten Polymeren gebildet. Die Verwendung der Lösungen für die Herstellung von solchen Polymeren ist ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Will man zu einer haftfesten Verklebung von Metallen und Substraten kommen, so geht man in der Weise vor, dass man das Substrat und gegebenenfalls die Oberfläche des Körpers aus Metall, vorzugsweise aus Kupfer, mit einer Lösung gemäss der Erfindung imprägniert und danach unter Zusammenpressung beider Körper und unter Erhitzen auf 100 bis 300° C die Polymeren herstellt.

Vorzugsweise verfährt man in der Weise, dass man als Substrat Fasern, Gewebe, Nonwovens oder dergleichen, vorzugsweise aus Glas, mit der erfindungsgemässen Lösung imprägniert und danach die erhaltenen Prepregs in mehreren Schich-

ten übereinander gestapelt mit der Kupferfolie heiss verpresst. Als Substrat können aber auch Fasern, Gewebe und Faservliese aus mineralischen Stoffen (Quarz, Steinwolle, Asbest etc.), Bor, Kohle und temperaturfesten Kunststoffen eingesetzt werden. Grundsätzlich kann das Substrat sowohl oben als auch unten (d.h. beidseitig) mit einer Metallfolie verklebt werden.

Bezüglich der Fasern, Gewebe und Faservliese aus Glas, welche bei diesen Anwendungen der erfindungsgemässen Lösungen eingesetzt werden können, ist noch zu bemerken, dass im allgemeinen im vorliegenden Falle auch solche Glasfasersubstrate die besten Produkte liefern, welche eines der heute üblichen Finishes aufweisen. Diese Finishes werden bekanntlich durch Oberflächenbehandlung der Glasfasern mit Substanzen, wie Methacrylat-chrom-(III)-komplex und Vinyl-tri(2-methoxy-äthoxy)-silan angebracht. In diesem Zusammenhang ist auf eine Publikation «Neue Glasgewebe-Finishs» von F. Hörsch in KUNSTSTOFFE 55 (1965), 909-912, hinzuweisen.

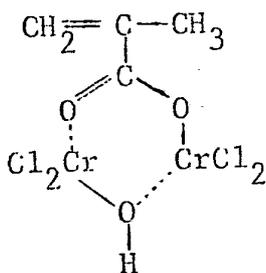
Soweit Kupferplatten mit Glasfaserprepregs zu kupferkaschierten Laminatplatten, insbesondere für gedruckte Schaltungen, verarbeitet werden, setzt man elektrolytische Kupferfolien, welche durch eine mittels Galvanisation oberflächlich aufgebraachte Messingschicht modifiziert sind, ein.

Weiterer Gegenstand sind auch kupferkaschierte Laminatplatten aus Imidgruppen aufweisenden Polymeren und Glasfasersubstraten, welche durch Haftfestigkeiten zwischen Kupferfolie und Laminatplatte (nach NEMA LI 1-1971) von 3,0 bis 5,0 gekennzeichnet sind.

Beispiel 1

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid und 1,15 Mol Diallylbisphenol A werden bei 120° C zur Schmelze gebracht. Durch Zugabe von Furfurylalkohol bei einer Temperatur von 120° C wird eine 50%ige Lösung hergestellt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gewünschte Imprägnierviskosität wird durch Zugabe von wenig Furfurylalkohol auf 200 cP/25° C eingestellt.

Danach wird diese Lösung zur Imprägnierung eines Glasgewebes mit einem m²-Gewicht von 280 g und Atlasbindung, welches als Haftvermittler ein Chrom-III-Methacrylatkomplex der Formel



enthält, verwendet. Dazu wird das Glasgewebe im Tauchverfahren bei 25° C imprägniert und danach in einem Umluftofen 8 Minuten lang bei 180° C getrocknet. Anschliessend werden 14 Lagen des imprägnierten Gewebes zwischen zwei 35 Mikron starken Kupferfolien, welche durch oberflächliche elektrolytische Messingbeschichtung vorbehandelt wurden, heiss verpresst.

Dabei wird die Presse zunächst während 2 Minuten unter leichtem Kontaktdruck gehalten und anschliessend der Druck auf 30 kp/cm² gesteigert. Die Vorreaktion im Trocknungsofen kann durch eine entsprechend längere Kontaktzeit in der Presse umgangen werden.

Nach einer Stunde wird der Prüfkörper der Presse entnommen und weitere 6 Stunden im Ofen bei 240° C nachgehärtet.

Man erhält einen zähen, mechanisch hochwertigen, wärmebeständigen Schichtpressstoff.

Beispiel 2

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid, 1,0 Mol Diallylbisphenol A und 2,0 Mol Furfurylalkohol werden bei 120° C in Lösung gebracht. Die Lösung wird während 4 Stunden bei 120° C vorreagiert und anschliessend mit 705 Teilen Methylglycol verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die nun fertige Imprägnierlösung wird für die Herstellung von kupferbeschichteten Laminatplatten verwendet, wobei genauso wie in Beispiel 1 vorgegangen wird.

Beispiel 3

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid und 0,4 Mol Diaminodiphenylmethan werden bei 80° C mittels Furfurylalkohol zu einer 30%igen Imprägnierlösung verdünnt. Die so hergestellte Imprägnierlösung wird für die Herstellung von kupferkaschierten Laminatplatten verwendet. Dabei wird wie im Beispiel 1 verfahren, nur mit dem Unterschied, dass 20 Minuten im Umlufttrockenschrank getrocknet und vorkondensiert wird.

Beispiel 4

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid wird bei 80° C in 500 g Furfurylalkohol gelöst und auf 25° C abgekühlt. 0,4 Mol Diaminodiphenylmethan werden bei 25° C in 200 g Methylglycol gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt, gut vermischt und gemäss Beispiel 3 für die Herstellung von kupferkaschierten Laminatplatten verwendet.

Beispiel 5

1,3 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid, 0,4 Mol Diaminodiphenylmethan und 0,3 Mol des Bis-azomethins N,N'-Benzyliden-diaminodiphenylmethan werden mittels Furfurylalkohols zu einer 55%igen Lösung verarbeitet. Die Lösung wird 4 Stunden lang auf 110° C erhitzt und danach abgekühlt. Die Herstellung von kupferkaschierten Platten unter Verwendung dieser Lösung erfolgt ganz analog dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren.

Vergleichsbeispiel 1

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid und 1,15 Mol Diallylbisphenol A werden bei 120° C zur Schmelze gebracht. Die Schmelze wird ohne weitere Zusätze von Lösungsmittel zur Imprägnierung eines Glasgewebes, wie es in Beispiel 1 verwendet wird, verwendet. Dazu wird das Glasgewebe im Tauchverfahren bei 180° C imprägniert. Die entstehende, imprägnierte Gewebbahn wird darauf, zur Erreichung eines günstigen Fließverhaltens beim nachfolgenden Verpressen, in einem Umluftofen bei einer Temperatur von 180° C 9 Minuten lang getrocknet. Die Beschichtung mit Kupferfolien unter gleichzeitiger Laminatplattenherstellung erfolgt genauso wie in Beispiel 1 beschrieben.

Vergleichsbeispiel 2

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid und 1,15 Mol Diallylbisphenol A werden bei 120° C in einem Reaktionsgefäss zur Schmelze gebracht. Die Schmelze wird während 4 Stunden bei 120° C vorreagiert. Das vorreagierte Produkt wird bei 120° C in soviel Methylglykol gelöst, dass die Lösung bei 25° C eine Viskosität von 200 cP aufweist. Diese Lösung wird für die Herstellung von kupferkaschierten Laminatplatten verwendet, wobei nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode verfahren wird.

Vergleichsbeispiel 3

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid und 0,4 Mol Diaminodiphenylmethan werden bei 25° C mittels N-

Methylpyrrolidon zu einer 50%igen Imprägnierlösung verdünnt.

Diese Lösung wird für die Herstellung von kupferbeschichteten Laminatplatten verwendet, wobei nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode verfahren wird.

Vergleichsbeispiel 4

1,0 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid und 0,4 Mol Diaminodiphenylmethan werden bei 80° C mittels Methylglycol zu einer 50%igen Imprägnierlösung verdünnt. Die entstandene Lösung wird gemäss dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren für die Imprägnierung von Glasgeweben benutzt. Die Trocknungszeit beträgt im vorliegenden Beispiel allerdings 15 Minuten. Auch die Weiterverarbeitung zu kupferkaschierten Platten erfolgt gemäss Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 5

1,3 Mol N,N'-4,4'-Diphenylmethan-bis-maleinimid, 0,4 Mol Diaminodiphenylmethan und 0,3 Mol des Bis-azomethins N,N'-Benzyliden-diaminodiphenylmethan werden mittels Methylglykols zu einer 55%igen Lösung verarbeitet. Die Lösung wird 4 Stunden lang auf 110° C erhitzt und danach abgekühlt. Die Herstellung von kupferkaschierten Platten unter Verwendung dieser Lösung erfolgt ganz analog dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren.

Vergleichsbeispiel 6

Es wird soviel N,N'-Diphenylmethan-bis-maleinimid in Furfurylalkohol gelöst, dass eine 30%ige Lösung vorliegt. Danach wird wie in den vorhergehenden Beispielen imprägniert und mit Kupferplatten kaschiert.

Messung der Lagerstabilität der in den Beispielen beschriebenen Imprägnierlösungen und der Eigenschaften der kupferkaschierten Laminatplatten

⁵ Lagerstabilität

Es wird jeweils die Zeit bestimmt, in der sich die Viskosität der Imprägnierlösung bei 25° C und bei 40° C verdoppelt.

Biegefestigkeit in kp/mm²

Die Bestimmung erfolgt nach ISO/R 178.

¹⁰ Kupferhaftung

Gemessen bei 25° C bei 150° C nach NEMA LI 1-1971.

Wasseraufnahme in Gew.-% nach 24 Stunden bei 23° C und nach 6 Stunden bei 100° C. Die Messungen erfolgen an Biegeprüfkörpern der VSM-Norm 77 103. (VSM ist die Abkürzung für Verein Schweizerischer Maschinenindustrieller.)

¹⁵ Dielektrischer Verlustfaktor (tan δ /50 Hz) gemessen bei 23° C; gemäss DIN 53 483.

Dielektrizitätskonstante (ϵ /50 Hz) gemessen bei 23° C; gemäss DIN 53 483.

²⁰ Die Messergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Werte zeigen deutlich, dass die Kupferhaftung in all den Fällen 3 kp/in erreicht bzw. überschreitet, in denen die erfindungsgemässe Imprägnierlösung eingesetzt wird. Gleichzeitig ist ²⁵ zu erkennen, dass die Lagerstabilität dieser Lösungen genügend gross ist.

Vergleichsbeispiel 6 zeigt, dass die Anwendung von Imprägnierlösungen, welche nur ein Bis-maleinimid, dagegen kein Comonomer enthalten, selbst bei Verwendung von Furfurylalkohol als Lösungsmittel zu keiner guten Kupferhaftung führt.

Tabelle
Beispiel
und Vergleichsbeispiel

	3*	4*	3	4	1*	2	2*	1	5	5*	6*
Harzformulierung	BI (2 Å) DADP (0,8 Å)	BI (2 Å) DALL (2,3 Å)	BI (2 Å) DADP (0,8 Å)		BI (2 Å) DALL (2,3 Å)				BI DADP BD	(2,4 Å) (0,8 Å) (0,6 Å)	BI

Verwendetes Lösungsmittel	NMP	MG	FFA	70% FFA 30% MG	Schmelze	30% FFA 70% MG	MG	FFA	FFA	MG	FFA
Verdoppelung der Viskosität	12	<1	>30	>6	-	200	2	233	>70	3	>120
	-	-	>10	>6	-	-	-	-	30	-	>20

(Tage) bei 25° C
(Tage) bei 40° C

Biegefestigkeit (kp/mm²)

Kupferhaftung (kp/in)
bei 25° C
bei 150° C

Wasseraufnahme
(Gew.-%)
24 h/23° C
6 h/100° C

Dielektrischer Verlustfaktor
tan δ · 10² (50 Hz) 23° C

Dielektrizitätskonstante ε

Zeichenerklärungen

* Vergleich

NMP N-Methylpyrrolidon

MG Methylglykol

FFA Furfurylalkohol

THF Tetrahydrofurfurylalkohol

BI Bis-maleinimid

DADP Diaminodiphenylmethan

DALL Diallylbisphenol-A

BD N,N'-Benzyliden-diaminodiphenylmethan