



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.10.74 (P. 175173)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.05.76

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1979

Int. Cl.² C08J 5/04
B32B 27/42
B32B 29/00
H01B 3/54

Twórcy wynalazku: Zbigniew Wyderka, Zofia Pokorska, Bronisław Dąbrowski, Mirosław Baranowski, Jan Fiołna, Maria Spadło, Mieczysław Petryna, Henryk Mańka, Hanna Adamowicz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania tworzyw warstwowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzyw warstwowych przez utwardzanie w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem, nośników nieorganicznych lub organicznych nasasyconych modyfikowanymi żywicami fenolowymi.

W dotychczasowych metodach wytwarzania płyt warstwowych stosuje się do nasycania nośników roztwory alkoholowe żywic fenolowych typu rezoli, najczęściej 60%owy roztwór alkoholowy żywicy krezolowych. Opisane w literaturze możliwości stosowania żywicy ksylenowo- i toluenowo-formaldehydowych poprzez reakcję z fenolem do tworzyw warstwowych znane z dzieła Encyklopedia of Polymer Science, vol. 7, wyd. 1967, str. 539—555 i vol. 8, wyd. 1968, str. 136 John Wiley and Sons, New York oraz opisy patentowe Stanów Zjednoczonych nr 3 303 167 i 3 372 147, dotyczą sposobu wytwarzania żywicy tego typu ze wskazaniem zastosowania ich, m. innymi do laminatów papierowych. Jednakże sposób firmy Sumitomo Bakelite Company Ltd (3 303 167) i firmy Esso Research (3 372 147) polega na otrzymywaniu i zastosowaniu określonego asortymentu żywicy charakteryzujących się dużą zawartością tlenu powyżej 10% wagowych, na ogół ok. 20% wagowych i związaną z tym dużą reaktywnością. Sposób ten jest kosztowny i może być z tego względu stosowany tylko do specjalnych wyrobów elektroizolacyjnych, gdzie wymagana jest bardzo duża odporność na działanie prądów o dużej częstotliwości.

Znany z opisu patentowego PRL nr 67045 sposób

2

otrzymywania tworzyw warstwowych przez utwardzanie w podwyższonej temperaturze nasasyconych modyfikowaną żywicą fenolową nośników organicznych lub nieorganicznych dotyczy zastosowania mieszanin żywicy w szczególności żywicy fenolowej i toluenowoformaldehdowej, przy czym w mieszaninie na 100 części wagowych żywicy przypada 1 do 60 części najkorzystniej 15 części żywicy toluenowo-formaldehdowej w odniesieniu do części stałych tych żywicy. Sposobem tym można otrzymać tylko płyty o niskiej klasie. Otrzymane w tym sposobie płyty elektroizolacyjną nie posiadają wystarczająco dużej odporności elektrycznej, natomiast płyty dekoracyjne mimo, że są elastyczne, to jednakże pewna ich ilość w czasie prasowania i transportu ulega pękaniu, a sam proces powlekania żywicami fenolowymi jest powolny, gdyż lepkość stosowanych żywicy jest duża, co wymaga stosowania dużych ilości rozpuszczalnika.

Znany jest również sposób wytwarzania tworzyw warstwowych z zastosowaniem nienasyconych poliestrów jako środków uszlachetniających żywice aminowe (opisy patentowe RFN nr 1 213 606 oraz 1 243 383). Sposób ten umożliwia otrzymywanie płyt o wysokich wartościach użytkowych, jednakże powoduje trudności w sterowaniu procesem kondensacji żywicy co podraża ich koszty wytwarzania w stosunku do żywicy melaminowo-formaldehdowych czy fenolowo-formaldehdowych.

Współkondensacja fenoli lub krezoli z tanimi żywicami węglowodorowo-formaldehdowymi o za-

wartości tlenu powyżej 10% wagowych w obecności katalizatorów kwaśnych jak kwas p-toluenosulfonowy, kwas solny lub katalizatorów zasadowych takich jak ług sodowy, potasowy lub wodny roztwór amoniaku prowadziła do produktu nieprzydatnego jako spoiwo do tworzyw warstwowych w kompozycji z dużą ilością utwardzacza. Zastosowanie formaldehydu do współkondensacji fenolu i krezoli z żywicą węglowodorowo-formaldehydową w ilościach nieodpowiednich również nie prowadziło do uzyskania przydatnej żywicy jako komponentu spoiwa tworzyw warstwowych.

W czasie opracowywania procesu wytwarzania spoiwa do nasycenia nośników w produkcji tworzyw warstwowych, nieoczekiwanie stwierdzono, że do tego celu można zastosować żywice fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowe otrzymane z fenolu lub krezoli i z mało reaktywnych żywic węglowodorowo-formaldehydowych o ile zastosuje się do kondensacji wodny roztwór formaldehydu i odpowiednio stosunki wagowe reagentów oraz do otrzymanej kompozycji doda się utwardzaczy.

Istota według wynalazku polega na zastosowaniu jako komponenta spoiwa do nasycania nośników nieorganicznych lub organicznych w produkcji tworzyw warstwowych żywic fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowych otrzymanych przez kondensację fenoli lub krezoli z formaliną i z żywicą węglowodorowo-formaldehydową o zawartości tlenu poniżej 10% wagowych stanowiącą produkt kondensacji toluenu lub ksylenów, lub naftalenu, lub metylonaftalenów z formaldehydem stosowanym w postaci wodnego roztworu w środowisku kwaśnym. Wytwarzanie żywicy fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowej prowadzi się przy stosunkach wagowych żywicy węglowodorowo-formaldehydowej do formaldehydu i do fenolu lub krezoli wynoszących odpowiednio 1 część wagową do 1—1,7 części wagowych i do 2—3 części wagowych.

Sposób według wynalazku polega na sporządzeniu roztworu impregnującego przez zmieszanie żywicy fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowej z utwardzaczem w stosunku 100 części wagowych żywicy i 0,5—40 części wagowych utwardzacza względnie żywicy fenolowej z żywicą fenolowo-węglowodorowo-formaldehydową i/lub utwardzaczem w stosunku 100 części wagowych żywicy fenolowej i 5—70 części wagowych żywicy fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowej i 0,5—40 części wagowych utwardzacza. Podane w zastrzeżeniu zakresy stosunków wagowych poszczególnych składników kompozycji pozwalają na zastosowanie żywic fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowych otrzymanych z żywicy węglowodorowo-formaldehydowych o niskiej zawartości tlenu i mniejszej reaktywności niż stosowane dotychczas oraz pozwalają na tę samą a nawet wyższą wydajność urządzeń do produkcji tworzyw warstwowych.

Jako utwardzacz zastosowano sześciometylenoczworoaminę, dwuaminodwufenylometan, dwumetyloanilinę i trójetylenoczworoaminę. Sporządzonym roztworem nasycą się nośniki papieru siarczanowego zwykłego lub trudnopalnego do odpowiedniej zawartości żywicy, a następnie suszy się. Równocześnie następuje kondensacja żywicy do odpowied-

niej zawartości części lotnych i stopnia płynności żywicy w nośniku.

Otrzymany półprodukt dalej nazwany rdzeniem zwykłym lub trudnopalnym jest w postaci wstęgi, która cięta jest w arkusze. Z arkuszy rdzenia układa się pakiety i otrzymuje po utwardzeniu w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem wyroby gotowe w postaci płyt.

Przez zastosowanie do nasycania spoiw w postaci roztworów alkoholowych żywic fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowych i utwardzaczy takich jak sześciometylenoczworoaminy, dwuaminodwufenylometanu, dwumetyloaniliny, trójetylenoczworoaminy, lub roztworów alkoholowych mieszaniny żywic fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowych i żywic fenolowych uzyskuje się tworzywa warstwowe o lepszych własnościach finalnych.

Płyty elektroizolacyjne posiadają lepsze właściwości, na przykład oporność właściwa jest 5—10 razy większa w stosunku do oporności płyt elektroizolacyjnych uzyskanych na bazie spowia z żywicy fenolowo-formaldehydowych lub krezolowo-formaldehydowych, lub mieszanin tych żywicy z żywicą toluenowo-formaldehydową. W stosunku do laminatów elektroizolacyjnych wytwarzanych na bazie żywicy węglowodorowo-fenolowo-formaldehydowych otrzymanych na drodze współkondensacji żywicy węglowodorowo-formaldehydowych o dużej zawartości tlenu powyżej 10% laminaty uzyskane według przedmiotowego rozwiązania są o około 10% tańsze. Również płyty dekoracyjne posiadają mniejszą chłonność wody, są bardziej elastyczne i odporne na pęknięcia, nie występują w nich przebiecia fenolowe a wzory i kolorystyka są bardziej wyraziste. Płyty te są bardzo odporne w czasie użytkowania na uszkodzenia mechaniczne.

Zastosowanie omawianego sposobu umożliwia wyeliminowanie bariery ochronnej między warstwą dekoracyjną a rdzeniową stosowaną dotychczas w produkcji płyt dekoracyjnych oraz pozwala na skrócenie procesu nasycania i prasowania.

Przykład I. 4 arkusze papieru siarczanowego o gramaturze 140 g/m² i 2 arkusze o gramaturze 80 g/m² nasyconych żywicą fenolowo-toluenowo-formaldehydową zawierającą około 12 wagowych sześciometylenoczworoaminę (10,56 części wagowych w stosunku do 100 części wagowych żywicy) obłożonych z jednej strony papierem dekoracyjnym i papierem pokryciowym, które nasycone są żywicami melaminowymi, a z drugiej strony papierem wyrównawczym nasyconym żywicą melaminowo-mocznikową prasuje się między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 80 kg/cm² w temperaturze 143—150°C przez 3,5 min/mm grubości płyty.

Otrzymana płyta dekoracyjna posiada grubość 1,4 mm oraz wytrzymałość na zginanie 1490 KG/cm² wytrzymałość na rozciąganie 735 KG/cm²

Przykład II. 4 arkusze papieru siarczanowego o gramaturze 140 g/m² i 2 arkusze 80 g/m² nasyconych żywicą fenolowo-ksylenowo-formaldehydową zawierającą około 17% wagowych dwuaminodwufenylometanu w stosunku do 100 części wagowych żywicy obłożonych z jednej strony papierem dekoracyjnym nasyconym żywicą melaminową, a

z drugiej strony papierem wyrównawczym nasyconym żywicą melaminowo-mocznikową prasuje się pomiędzy blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 80—100 kg/cm² w temperaturze 143—145°C przez 3,5 min/mm grubości płyty. Otrzymana płyta dekoracyjna posiada grubość 1,2 mm oraz wytrzymałość na zginanie 1550 KG/cm² wytrzymałość na rozciąganie 820 KG/cm².

Przykład III. 6 arkuszy papieru siarczanowego trudnopalnego o gramaturze 150 g/m² nasasyconych żywicą fenolowo-metylnaftalenowo-formaldehydową zawierającą około 1% wagowy trójetylenoczteroaminy (1 część wagowa w stosunku do 100 części wagowych żywicy) obłożonych z jednej strony papierem dekoracyjnym i papierem pokrywającym nasasyconych żywicą melaminową, a z drugiej strony papierem wyrównawczym nasasyconym żywicą melaminowo-mocznikową prasuje się pomiędzy blachami przekładkowymi przy ciśnieniu 80—100 KG/cm² w temperaturze 145°C przez 3,5 min/mm grubości płyty. Otrzymana płyta dekoracyjna posiada grubość 1,4 mm oraz wytrzymałość na zginanie — 1400 KG/cm² wytrzymałość na rozciąganie 750 KG/cm² stopień palności (współczynnik k) — 1,5

Przykład IV. 4 arkusze papieru siarczanowego o gramaturze 140 g/cm² nasasyconego mieszaniną żywic składającą się z 100 części wagowych żywicy fenolowej typu nowolaku oraz 10 części wagowych żywicy fenolowo-naftalenowo-formaldehydowej i 35 części wagowych sześciometylenoczteroaminy, obłożonego z jednej strony papierem dekoracyjnym i papierem pokrywającym nasasyconych żywicą melaminową, a z drugiej strony papierem wyrównawczym nasasyconym żywicą melaminowo-mocznikową prasuje się pomiędzy blachami przekładkowymi przy ciśnieniu 80—100 KG/cm² w temperaturze 143—145°C przy 3,5 min/mm grubości płyty. Otrzymana płyta posiada grubość 1,0 mm oraz wytrzymałość na zginanie 1350 KG/cm².

Przykład V. 4 arkusze papieru siarczanowego trudnopalnego o gramaturze 150 g/cm² nasasyconego mieszaniną żywic składającą się z 100 części wagowych żywicy fenolowej, krezolowo-formaldehydowej i 6 części wagowych żywicy fenolowo-ksylenowo-formaldehydowej oraz 35 części wagowych sześciometylenoczteroaminy obłożonego z jednej strony papierem dekoracyjnym i papierem pokrywającym nasasyconych żywicą melaminową, a z drugiej strony papierem wyrównawczym nasasyconym żywicą melaminowo-mocznikową prasuje się pomiędzy blachami przekładkowymi przy ciśnieniu 80—100 KG/cm² w temperaturze 143—145°C przez 3,5 min/mm grubości płyty. Otrzymana płyta dekoracyjna posiada grubość 1,4 mm oraz wytrzymałość na zginanie 1370 KG/cm² wytrzymałość na rozciąganie 650 KG/cm² stopień palności (współczynnik k) 1,5

Przykład VI. 1 arkusz silikonowej przekładki antyadhezyjnej obłożonej z dwu stron symetrycznie w następującej kolejności:

1. arkuszem papieru dekoracyjnego nasasyconego żywicą melaminową, 1. arkuszem papieru siarczanowego o gramaturze 80 g/m² nasasyconego mieszaniną składającą się z 100 części wagowych żywicy fe-

nołowej typu nowolaku i 30 części wagowych żywicy fenolowo-toluenowo-formaldehydowej i 30 części wagowych dwuaminodwufenylometanu (Żywica A), 2. arkuszami papieru siarczanowego o gramaturze 150 g/cm² nasasyconego mieszaniną żywicy A, prasuje się pomiędzy blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 100 KG/cm² w temperaturze 145°C w ciągu 3,2 minuty/mm grubości płyty.

Otrzymane laminaty posiadają grubość 0,5 mm i charakteryzują się matowym wykończeniem powierzchni o oryginalnej fakturze oraz wytrzymałość na zginanie 1000 KG/cm², wytrzymałość na rozciąganie 750 KG/cm².

Przykład VII. 6 arkuszy papieru siarczanowego o gramaturze 140 g/m² nasasyconych mieszaniną żywic składających się z 100 części wagowych żywicy fenolowej typu nowolaku i 70 części wagowych żywicy fenolowo-ksylenowo-formaldehydowych i 40 części wagowych dwumetyloaniliny, prasuje się między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 100 kg/cm² w temperaturze 140°C w ciągu 3,5 minuty/mm grubości płyty. Otrzymana płyta elektroizolacyjna o grubości 1,2 mm posiada własności użytkowe zgodne z normą DIN o bardzo dobrej wykrawalności.

Przykład VIII. 8 arkuszy papieru siarczanowego o gramaturze 140 g/m² nasasyconych mieszaniną żywic składającą się z 100 części wagowych żywicy krezolowo-formaldehydowej typu rezolu i 50 części wagowych żywicy fenolowo-toluenowo-formaldehydowej typu rezolu i 50 części wagowych żywicy fenolowo-toluenowo-formaldehydowej i 6 części wagowych dwumetyloaniliny prasuje się między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 100 kg/cm² w temperaturze 140°C w ciągu 3,5 minuty/mm grubości płyty. Otrzymana płyta elektroizolacyjna o grubości 1,2 mm posiada własności użytkowe zgodne z normą DIN o bardzo dobrej wykrawalności.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tworzyw warstwowych w szczególności laminatów papierowych elektroizolacyjnych przez utwardzanie pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze nośników nieorganicznych lub organicznych nasasyconych spoiwami, **znamienny tym**, że jako spoiwa stosuje się żywice fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowe z dodatkiem utwardzaczy takich jak: sześciometylenoczteroamina, dwuaminodwufenylometan, dwumetyloanilina i trójetylenoczteroamina w stosunku 100 części wagowych żywicy i 0,5—40 części wagowych utwardzacza lub komponenty żywicy fenolowych i żywicy fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowych i/lub utwardzacza w stosunku 100 części wagowych żywicy fenolowych i 5—70 części wagowych żywicy fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowych i 0,5—40 części wagowych utwardzacza, przy czym żywice fenolowo-węglowodorowo-formaldehydowe stanowią produkt kondensacji fenolów, lub krezoli i wodnego roztworu formaldehydu o zawartości 30—40% formaldehydu z żywicą węglowodorowo-formaldehydową o zawartości tlenu od 0,5—10% wagowych przy czym stosunek wagowy formaldehydu do żywicy węglowodorowo-formaldehydowej wynosi jak 1—1,7 do 1,0 a żywicy węglowodorowo-formaldehydowej do fenolu lub krezoli jak 1 do 2—3.