



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.01.77 (P. 195333)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1980

Int. Cl.²

C08J 5/10
B32B 27/42
B32B 29/00
H01B 3/54

Twórcy wynalazku: Zenon Schneider, Zbigniew Wyderka,
Alina Kowalska-Kiedik, Jan Schneider, Andrzej Kosz

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

Sposób wytwarzania tworzyw warstwowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzyw warstwowych o zmniejszonej palności otrzymanych na bazie nośników nasyconych żywicami fenolowymi.

Znane fenolowe tworzywa warstwowe produkowane w postaci płyt, rur, prętów czy innych wyprasek otrzymywane są przeważnie w taki sposób, że nośnik organiczny lub nieorganiczny nasycy się roztworem żywicy fenolowej, po czym suszy się nasycony nośnik oraz utwardza go w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem. W ten sposób otrzymane tworzywa należą do grupy materiałów palnych.

Zmniejszenie palności tworzyw sztucznych a w tym i fenolowych tworzyw warstwowych stało się bardzo ważnym problemem, bez rozwiązania, którego rozwój produkcji przemysłowej tworzyw sztucznych nie miałby miejsca.

Okazało się, że dodatek do tworzyw sztucznych związków chemicznych zawierających chlorowec, fosfor, azot, antymon, wapń czy magnez zmniejsza ich palność.

Zastosowanie związków chemicznych hamujących palność nie dało jednak pełnego sukcesu, ponieważ nie uzyskano związku, który nadawałby się do każdego rodzaju tworzyw jako skuteczny, uniwersalny opóźniacz palenia.

Związki chemiczne, opóźniające palenie powinny spełniać szereg wymagań. Wymagania te omówiono w artykule zamieszczonym w Polimerach, 1974,

2

19 nr 12 str. 569; do najważniejszych należą niewątpliwie niska cena, wysoka termostabilność, nie powodowanie ujemnych zmian własności tworzywa. Aby zmniejszyć palność fenolowych tworzyw warstwowych, nośniki na etapie ich wytwarzania 5 preparuje się odpowiednimi substancjami. Znane są nośniki celulozowe zawierające wypełniacze mineralne takie jak proszek glinowy, włókno azbestowe czy Sb_2O_3 .

10 W japońskim opisie patentowym nr 7 124 777 omówiony został sposób obniżania palności tworzyw fenolowych oraz dodanie do żywicy fenolowej $SbOCl$ lub $Sb_4O_5Cl_2$ w postaci odpowiednio spreparowanego proszku, którego cząsteczki posiadają 15 wymiary 0,3 μ .

Jest wiele związków, które obniżyć by mogły palność żywic fenolowych. Trudności w ich stosowaniu wynikają z konieczności wytwarzania trwałej jednorodnej kompozycji żywicy i środka 20 obniżającego palność, przy zachowaniu innych własności tworzywa. Kompozycję obniżającą palność fenolowych tworzyw warstwowych opisano w opisie patentowym RFN nr 2 024 347.

25 Czynniki obniżającymi palność są tu związki halogenofosforowe otrzymane przez działanie PCl_3 lub $POCl_3$ na halogenowane fenole lub alkohole.

30 Znane związki chemiczne opóźniające palność to forfan trój (2,3 dwubromopropylu), bromek winylu, dwubromobutandiol, dwubromohydryna,

czterobromobisfenol A. Z opisu patentowego RFN nr 1 158 163 znane jest zastosowanie w roli substancji obniżających palność związków o wzorach $\text{Ar}(\text{Br})_m(\text{Cl})_n\text{R}$ i $\text{Ar}(\text{Br})_y(\text{Cl})_x\text{OR}$. Zastosowanie jednego z tych znanych związków do tworzyw warstwowych nie daje wymaganego efektu.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu w sposobie wytwarzania fenolowych tworzyw warstwowych odpowiednich parametrów przy użyciu mieszaniny bromowanego dwunonylofenolu i bromowanego 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu.

Sposobem według wynalazku organiczny lub nieorganiczny nośnik nasyca się alkoholowym lub ketonowym roztworem żywicy fenolowej, o zawartości żywicy i lepkości roztworu wymaganej dla danego asortymentu, zawierającej oprócz rozpuszczalnika 10—40% wagowych w stosunku do suchej masy żywicy bromowanego dwunonylofenolu w mieszaninie z bromowanym 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanem, po nasyceniu nośnik suszy się do uzyskania w nim 3—9% części lotnych, a następnie poddaje się go utwardzeniu w temperaturze nie przekraczającej 180°C. Utwardzanie przeprowadza się według znanych metod.

W sposobie według wynalazku stosować można zarówno żywice fenolowe modyfikowane jak i niemodyfikowane na przykład żywicę fenolowo-formaldehydową, toluenowo-formaldehydową, fenolowoanilinowo-formaldehydową.

Korzystnie jest stosować mieszaninę bromowanego dwunonylofenolu z bromowanym 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanem zmieszanych w stosunku wagowym 1:1,3—6.

Zastosowanie mieszaniny tych związków wpływa nie tylko na obniżenie palności ale również na poprawę niektórych własności mechanicznych poprawiając elastyczność i podatność na obróbkę mechaniczną wyrobów finalnych.

Uzyskane sposobem według wynalazku płyty wykazują obniżoną palność i spełniają wymagania zawarte w normach PN-73/C-89023, BN-75/6391-05 i PN-71/T-04100.

Sposób według wynalazku ma jeszcze i tę zaletę, że przy stosowaniu mieszaniny bromowanego dwunonylofenolu z bromowanym 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanem stosuje się bromowany 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propan a nie wyodrębnioną z niego frakcję 2,2/3,5 dwubromo 4-hydroksyfenylopropanu.

Przykład I. 28 arkuszy papieru siarczanowego o gramaturze 80 g/m² nasycone do zawartości 50% żywicy w arkuszu, roztworem żywicy fenolowo-formaldehydowej. Roztwór żywicy zawierał 10% wagowych w stosunku do suchej masy żywicy bromowanego dwunonylofenolu i 25% wagowych w stosunku do suchej masy żywicy bromowanego 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu zwanego bromowanym bisfenolem A. Arkusze wysuszono w suszarce tunelowej do zawartości 6,5% części lotnych, a następnie prasowano między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 80 kG/cm² w temperaturze 160°C w czasie 50 minut.

Otrzymano płytę elektroizolacyjną o grubości 3 mm i parametrach zgodnych z PN-73/E-29080.

Płyta spełnia wymagania obniżonej palności oznaczonej według PN-73/C-89023 a ponadto jest elastyczna; nie pęka i nie kruszy się w czasie przetwarzania i użytkowania. Płyty wytworzone z takich samych surowców i w takich samych warunkach jak opisano w przykładzie, ale bez dodatku związków obniżających palność, odpowiadają PN-73/E-29080 ale nie spełniają wymagań obniżonej palności według PN-73/C-89023 są ponadto mniej elastyczne i łatwiej pękają w czasie przetwarzania i użytkowania.

Dla porównania wykonano w ten sam sposób dwie płyty, jedną w której użyto tylko bromowany dwunonylofenol a drugą płytę z dodatkiem bromowanego bisfenolu A, następnie wykonano badanie palności wg PN-73/C-89023 uzyskując następujące wyniki: płytę według przykładu zakwalifikowano do kategorii 1, płytę z bromowanym dwunonylofenolem do kategorii 2 zaś płytę z bromowanym bisfenolem A do kategorii 2.

Badanie palności metodą wskaźnika tlenowego wg PN-70/e-89020 dało następujące wyniki: płyta według przykładu 42,1, płyta z bromowanym dwunonylofenolem 32,2, płyta z bromowanym bisfenolem A 36,5.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I można otrzymać laminaty o różnej grubości nasycając różną ilość arkuszy papieru siarczanowego do zawartości 40—53% żywicy w arkuszu, susząc do zawartości 3—9% części lotnych i pasując pod ciśnieniem w temperaturze do 180°C. Uzyskane laminaty posiadają własności analogiczne jak płyta uzyskana według przykładu I.

Przykład III. 30 arkuszy tkaniny bawełnianej o gramaturze 203 g/m² nasycone do zawartości 52% żywicy w arkuszu, etanolem roztworem żywicy fenolowo-formaldehydowej.

Roztwór żywicy zawierał 30% wagowych w stosunku do suchej masy żywicy bromowanego bisfenolu A i 5% wagowych w stosunku do suchej masy żywicy bromowanego dwunonylofenolu.

Nasycone arkusze tkaniny wysuszono w suszarce tunelowej do zawartości 6,0% części lotnych, a następnie prasowano w temperaturze 160°C pod ciśnieniem 80 kG/cm² przez 50 minut.

Otrzymano warstwowe tworzywo fenolowe w postaci płyty odpowiadające swoimi własnościami wymaganiami PN-73/E-29080.

Płyta spełnia wymagania obniżonej palności zawarte w PN-73/C-89023.

Dla porównania wykonano w ten sam sposób dwie płyty, jedną w której użyto tylko bromowany dwunonylofenol a drugą płytę z dodatkiem bisfenolu A, następnie wykonano badanie palności wg PN-73/C-89023 uzyskując następujące wyniki: płytę według przykładu zakwalifikowano do kategorii 1, płytę z bromowanym dwunonylofenolem do kategorii 3, płytę z bromowanym bisfenolem A do kategorii 2.

Badanie palności metodą wskaźnika tlenowego wg PN-76/C-89020 dało następujące wyniki: płyta według przykładu 44,1, płyta z bromowanym dwunonylofenolem 28, płyta z bromowanym bisfenolem A 28,2.

Przykład IV. Analogicznie jak w przykładzie I

dzie III można otrzymać laminaty o różnej grubości nasycając różną ilość arkuszy tkaniny bawełnianej do zawartości 40—60% żywicy w arkuszu i susząc do zawartości 4—8% wagowych części lotnych i prasując pod ciśnieniem w temperaturze do 180°C.

Uzyskane laminaty posiadają własności takie same jak płyta uzyskana według przykładu III.

Przykład V. 12 arkuszy tkaniny szklanej i gramaturze 130 g/m² nasycono do zawartości 32% żywicy w arkuszu etanolemowym roztworem żywicy fenolowo-formaldehidowej z dodatkiem 20% wagowych bromowanego bisfenolu A i 5% wagowych bromowanego dwunonylofenolu. Arkusze wysuszono do zawartości w nich 5% części lotnych i sprasowano pod ciśnieniem 60 kG/cm² w temperaturze 160°C w czasie 50 minut. Otrzymano laminat o grubości 1,5 mm, który odpowiadał PN-73/E-29080 oraz spełniał wymagania obniżonej palności zawarte w PN-73/C-89023.

Dla porównania wykonano w ten sam sposób dwie płyty, jedną, w której użyto tylko bromowany dwunonylofenol, a drugą płytę z dodatkiem bisfenolu A, następnie wykonano badanie palności wg PN-73/C-89023 uzyskując następujące wyniki: płytę według przykładu zakwalifikowano do kategorii 1, płytę z bromowanym dwunonylofenolem do kategorii 2, płytę z bromowanym bisfenolem do kategorii 2. Badanie palności metodą wskaźnika tlenowego wg PN-76/C-89020 dało następujące wyniki: płyta według przykładu 49,5, płyta z bromowanym dwunonylofenolem 35,1, płyta z bromowanym bisfenolem A 40,8.

Przykład VI. 5 arkuszy papieru siarczanowego o gramaturze 150 g/m² nasycone do zawartości 32% żywicy etanolemowym roztworem żywicy fenolowej z dodatkiem 20% wagowych bromowanego bisfenolu A i 15% wagowych bromowanego dwunonylofenolu. Arkusze wysuszono do zawartości 7% części lotnych, obłożono z jednej strony papierem ochronnym, dekoracyjnym i pokryciowym, a z drugiej strony papierem wyrównawczym, po czym całość sprasowano między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 100 kG/cm² w temperaturze 145°C w czasie 45 minut.

Zastosowano papiery: ochronny, dekoracyjny, pokryciowy i wyrównawczy nasycone były żywicą melaminową. Otrzymany laminat posiadał grubość 1,5 mm i odpowiadał wymaganiom BN-75/6391-05. Współczynnik palności oznaczony wg tej normy metodą kalorymetryczną wynosił odpowiednio: dla płyty według przykładu 0,27, dla płyty z dodatkiem tylko bromowanego dwunonylofenolu 0,75, dla płyty z dodatkiem tylko bromowanego bisfenolu A 0,49.

Przykład VII. 2 arkusze papieru siarczanowego o gramaturze 150 g/m² nasycono do zawartości 33% żywicy w arkuszu roztworem żywicy toluenowo-formaldehidowej. Roztwór żywicy zawierał 25% wagowych w stosunku do masy żywicy mieszaniny bromowanego dwunonylofenolu i bromowanego 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu. Arkusze wysuszono do zawartości 7% części lotnych. Obłożono z jednej strony papierem dekoracyjnym nasyconym żywicą melaminową sprasowu-

je się między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 100 kG/cm² i utwardza w temperaturze 145°C w czasie 45 minut. Otrzymany laminat posiada grubość 0,5 mm i odpowiada wymaganiom BN-75/6391-05.

Współczynnik palności oznaczony wg tej normy metodą kalorymetryczną wynosił odpowiednio: dla płyty według przykładu 0,32, dla płyty z dodatkiem tylko bromowanego dwunonylofenolu 0,75, dla płyty z dodatkiem tylko bromowanego bisfenolu A 0,50.

Przykład VIII. Analogicznie jak w przykładzie VII można otrzymać laminaty o różnej grubości nasycając różną ilość arkuszy papieru siarczanowego do zawartości 30—45% żywicy w arkuszu, susząc do zawartości 3—9% części lotnych i prasując pod ciśnieniem w temperaturze do 180°C. Uzyskane laminaty posiadają własności analogiczne jak płyta uzyskana według przykładu VII.

Przykład IX. 100 kg żywicy fenolowej rozpuszcza się w acetonie do uzyskania lepkości 35—45 sek mierzonych kubkiem Forda Nr 4, po czym dodaje się 20 kg mieszaniny bromowanego bisfenolu A i bromowanego dwunonylofenolu w stosunku wagowym 12:8. Otrzymanym roztworem impregnuje się arkusze papieru, po ich wysuszeniu układa się je w palety na folii miedzianej powleczonej z jednej strony klejem termoutwardzalnym, ilość warstw papieru zależy od założonej grubości laminatu. Po sprasowaniu uzyskuje się laminaty odpowiadające wymaganiom PN-71/I-04-100.

Badanie palności płyty według przykładu i płyt porównawczych pozwoliło zakwalifikować płytę według przykładu do kategorii 1, płytę z dodatkiem tylko bromowanego dwunonylofenolu do kategorii 3, płytę z dodatkiem tylko bisfenolu A do kategorii 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzyw warstwowych o zmniejszonej palności, otrzymanych przez nasylenie nośników roztworem żywicy fenolowej i bromowanym 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanem, wysuszenie nasyconych nośników i utwardzenie w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu, **znamienny tym**, że nośnik nasyca się roztworem żywicy fenolowej zawierającej 10—40% wagowych w stosunku do suchej masy żywicy mieszaniny bromowanego 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propanu i bromowanego dwunonylofenolu, po czym nośnik suszy się do uzyskania w nim 3—9% części lotnych a następnie poddaje utwardzeniu w temperaturze nie przekraczając 180°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór żywicy, którym nasyca się nośnik zawiera bromowany 2,2 bis(4-hydroksyfenylo)propan i bromowany dwunonylofenol w stosunku wagowym jak 1:1,3—6.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosowana żywica jest żywicą fenolową modyfikowaną lub niemodyfikowaną.