



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

216 853

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

H 01 B 3/52

B 32 B 23/08

(22) Prihlášené 03 10 78

(21) PV 6374-78

(40) Zverejnené 29 01 82

(45) Vydané 31 10 84

(75)

Autor vynálezu

KOVÁČIKOVÁ Magdaléna, Ing., Bratislava

(54) **Elektroizolačný samozhášavý tvrdený papier, najmä laminát pre plošné spoje a spôsob jeho výroby**

Vynález sa týka odboru plošných elektroizolačných materiálov typu tvrdených papierov, a to predovšetkým v uplatnení ako laminátov, ktoré sú plátované kovovými fóliami a sú určené pre plošné spoje.

Riešenie je zamerané na potreby získania materiálu so zvýšenou teplotnou odolnosťou, so zlepšenými fyzikálnymi vlastnosťami, zlepšenou technologickou spracovateľnosťou a strihateľnosťou za studena.

Podľa vynálezu sa potrebné vlastnosti získavajú materiálovým zložením, v súvislosti s uplatnením impregnantu na báze vymedzeného typu fenolickej, alkylsubstituovaných fenolmi modifikovanej živice so špecifickými podielmi plastifikátora/retardéra horenia typu alkyl-, aryl alebo aralkylfosfátov a oleja, z ktorých podielov je pritom určitá časť kondenzačnou reakciou aj priamo zabudovaná do štruktúry živice, vymedzeným jednostupňovým alebo dvojestupňovým impregnačným postupom aplikovanej na papier.

(54) **Elektroizolačný samozhášavý tvrdený papier, najmä laminát pre plošné spoje a spôsob jeho výroby**

1

Vynález sa týka elektroizolačných tvrdých papierov, najmä laminátov plátovaných kovovými fóliami, kde impregnantom a spojivom jednotlivých vrstiev je živica na báze fenolov, modifikovaná tak, aby finálny výrobok bol strihateľný za studena a odolával ohňu, resp. bol samozhášavý, t. j. aby po oddialení zdroja horenia sám zhasínal. Účelom vynálezu je získať materiál daného typu, ktorý má vyššie technické parametre a súčasne umožniť výrobu takéhoto materiálu jednoduchým a ekonomicky výhodným spôsobom.

Zlisovaním a vytvrdením navrstvených papierov impregnovaných vhodným živičným impregnantom a kombinovaním tohto materiálu s kovovou fóliou plátovaním, získa sa základný plátovaný tvrdený papier, samozhášavý laminát pre výrobu izolačných dosiek s plošnými spoji. Plošné vodiče sa na takomto materiáli vytvoria odleptaním z celistvej vrstvy plátovacej, obvykle medenej fólie, ktorá je na podkladovom izolačnom materiáli z jednej strany, prípadne na oboch stranách. Potreba vhodných samozhášavých nosných materiálov, laminátov tohto typu, pre elektrotechniku je veľmi naliehavá, pretože často aj z malého zdroja tepelného impulzu, z iskry, krátkodobého elektrického oblúka pri skrate, vznikajú rozsiahle deštrukcie a požiare, spôsobujúce aj mnohomiliónové škody a straty. Pritom v elektrických zariadeniach počas ich praktickej činnosti ide vo väčšine prípadov len o veľmi krátky čas pôsobenia primárneho zdroja horenia. Aplikáciou samozhášavých materiálov v týchto zariadeniach sa preto zabráňuje ďalšiemu šíreniu ohňa, čím sa podstatne znižujú riziká a možnosti väčšieho znehodnotenia nákladných zariadení.

Pre potreby elektrotechniky a spracovateľnosti takýchto materiálov sa pritom vyžaduje, aby mali aj vhodné mechanické a elektrické vlastnosti, aby boli strihateľné za studena, aby mali nízku nasiakavosť. — Doterajší stav u porovnateľných výrobkov je však v značnej miere charakterizovaný nedostatočnými a kolísajúcimi technickými parametrami a skutočnosťou, že sa u nich obvykle nedajú dosiahnuť všetky potrebné vlastnosti v požadovaných smeroch súčasne. Doterajšie výrobné postupy pritom nezabezpečujú vždy jednoznačné výsledky a sledovanú efektívnosť, nedávajú dostatočné predpoklady na účelnejšie a ekonomickejšie zhodnotenie surovín, dochádza tu i k rôznym technologickým ťažkostiam. Pri aditovaní impregnačných živíc plastifikátormi, ktoré zároveň pôsobia ako retardéry horenia, často dochádza k tomu, že sa prejavuje prílišná lepkavosť živice, zlá súdržnosť papierových vrstiev po zlisovaní, pomalé tvrdnu-

2

tie spojiva, čo sa potom nutne prejavuje v zhoršených fyzikálnych, mechanických a elektrických vlastnostiach laminátu. Okrem toho, ak tu ide o plátovaný izolant, plastifikátor/retardér horenia sa pri spájkovaní následkom pôsobenia vysokej teploty vyparuje a expanziou sa tvoria bublinky pod medenou fóliou, čím sa výrobky znehodnocujú.

Nedostatky doterajšieho stavu sa podľa vynálezu odstraňujú takým riešením, kde príslušný výrobok je vytvorený z papiera impregnovaného podielom 30 až 60 hmotnostných percent spojiva z fenolickej, alkyl-substituovanými fenolmi modifikovanej živice, ktorá obsahuje 10 až 35 hmotnostných percent plastifikátora/retardéra horenia typu alkyl-, aryl- alebo aralkylfosfátov, ako aj podiel 10 až 25 hmotnostných percent oleja, pričom najmenej 30 percent z podielu oleja a najmenej 5 percent z podielu plastifikátora/retardéra horenia je zabudovaných do štruktúry živice. — Výhodným spôsobom získavania výrobku podľa vynálezu je výrobný postup, pri ktorom sa do vyčisteného živичného kondenzátu pridá na 100 hmotnostných dielov obsahu fenolu 20 až 100 hmotnostných dielov oleja, výhodne drevného, ďalej sa pridá podiel 20 až 140 hmotnostných dielov plastifikátora/retardéra horenia na báze fosforu, potom sa zmesné zložky zohrejú na teplotu refluxu a refluxujú sa prerušovaným vákuovaním až do vyčistenia, keď sa pridaním rozpúšťadla a prípadne i ďalšieho, halogénovaného retardéra horenia pripraví z produktu impregnačný roztok pre dvojstupňovú impregnáciu papiera alebo pridaním 10 až 100 hmotnostných dielov vodnoliehového roztoku fenolalkoholov alebo metylolmelamínov pripraví roztok pre jednostupňovú impregnáciu papiera, na impregnované papiere sa potom vysušia, navrstvia na požadovanú hrúbku a spolu aj s prípadnou kovovou plátovacou fóliou sa zlisujú na laminát pri vytvrdzovacej teplote živичného impregnantu 130 až 170 °C za súčasného pôsobenia tlaku 4 až 10 MPa.

Podľa vynálezu plastifikátor/retardér horenia a olej nie sú len prímiesami, ale sú i reakčnými zložkami, ktoré sú v potrebnej miere zabudované počas prípravy reakčnej zmesi aj do štruktúry živice a impregnantu. Kondenzačnou reakciou zmesi oleja a plastifikátora/retardéra horenia so živicom dosahuje sa tu nelepivosť naimpregnovaného papiera v ďalšom výrobnom procese aj u tých plastifikátorov/retardérov horenia, ktoré pridané iba prostým primiešaním do olejom modifikovanej živice spôsobovali takú lepkavosť naimpregnovaného papiera, že znemožňovali jeho ďalšie spracovanie. — Ďalším pozitívnym dôsledkom je tu zvýšená teplotná odolnosť výrobkov plátovaných ko-

vovými fóliami, ktorá sa prejavuje predĺžením času, počas ktorého lamináty odolávajú spájke pri 260 °C.

Ako plastifikátory/retardéry horenia vhodné k súčasnej reakcii v zmesi s dreveným olejom možno použiť alkyl-, aryl- alebo aralkylfosfáty, trikrezylfosfát, krezyl-difenylfosfát, pričom ako obzvlášť výhodné, v dôsledku synergického účinku fosforu a halogénov na obmedzenie horľavosti, javia sa nízkoviskózne halogenované fosfáty, napr. trisdichloropropylfosfát, bis(beta-chlóroetyl)vinylfosfonát.

Pre ďalšie zosilnenie retardačného účinku, najmä pri použití nehalogenovaných fosfátov, môžu sa do hotovej živice vmiešať aj halogenované retardéry horenia, ako napr. chlórované parafíny, brómované difenylétery, halogenované difenylly v takom množstve, aby celkový obsah halogénov v živici bol 8–18 % a obsah fosforu 0,9–2 %. Možno použiť aj prídavok brómepoxidových živíc do hotového spojiva, pričom v takom prípade k dosiahnutiu dostatočného samozhášavého účinku postačí, aby obsah brómu činil 3–4 % v kombinácii s 1,5–2,5 % fosforu.

Ako vhodné alkylfenoly na modifikáciu fenolických živíc prichádzajú do úvahy izopropylfenol, p-terc.butylfenol, najmä však n-oktylfenol, izooktylfenol, nonylfenol a fenylfenol, pričom na 1 mól fenolu, resp. krezolu sa pridá 0,2–0,4 mólu príslušného alkylfenolu. Živica sa môže modifikovať aj difenylolpropánom v prídavku 0,1–0,2 mólu na 1 mól fenolu, ktorý sa počas reakcie zabuduje do štruktúry. Z hľadiska zvýšenia samozhášavého účinku je pritom výhodné použitie tetrabrómdianu.

Ako katalyzátor kondenzačnej reakcie fenolických zlúčenín s formaldehydom možno použiť zásady, ako napr. amoniak, hexametyléntetramín, trietanolamín, etyléndiamín.

Spojivom, pripraveným spôsobmi opísanými v ďalej uvádzaných príkladoch, možno pritom impregnováť predovšetkým sulfátový, sulfitový alebo bavlnený papier zásadne dvojako:

Dvojstupňovou impregnáciou, pri ktorej sa papier najprv predimpregnuje vodorozpustnou živicom, obsahujúcou prevažne fenolalkoholy, pripravenou reakciou fenolu s prebytkom formaldehydu za prítomnosti alkalických katalyzátorov, napr. kyslíčnika vápenatého, kyslíčnika horečnatého, resp. kryštalického hydroxidu bárnateho. K predimpregnácii papiera sú pritom vhodné aj roztoky metylolmelamínov pripravené kondenzáciou melamínu s prebytkom formaldehydu so zásaditým katalyzátorom ako sú trietanolamín a iné obdobné katalyzátory. Papier sa po predimpregnácii vysuší v tunelovej sušiarňi a potom sa impregnuje fenolickou živicom, modifikovanou alkylsubsti-

tuovanými fenolmi, drevným olejom a plastifikátormi/retardérmimi horenia.

Jednostupňovou impregnáciou, ekonomickejšou výhodnejšou, pri ktorej sa zvlášť pripravené živice, a to predimpregnačná na báze fenolalkoholov, resp. metylolmelamínov a živica impregnačná, pripravená spôsobom bližšie opísaným v ďalej uvádzaných príkladoch spolu zmiešajú tak, že na 100 hmotnostných dielov sušiny impregnačnej živice sa pridá 10–100 dielov predimpregnačnej živice na báze fenolu alebo melamínu s obsahom sušiny 30–40 %. Jednotlivé komponenty v zmesi treba pri tomto spôsobe voľiť, vrátane rozpúšťadiel, so zreteľom na ich vzájomnú znášanlivosť, resp. miešateľnosť.

Jednostupňovou alebo dvojstupňovou impregnáciou naimpregnovaný a vysušený papier, naskladá sa na seba v počte vrstiev potrebných pre určitú hrúbku izolantu a pôsobením zvýšenej teploty a tlaku sa zlisuje v lise medzi plechmi z nehrdzavejúcej ocele. Ako separátor pri lisovaní je možné použiť polyvinylfluoridovú fóliu alebo prídavok do impregnačnej živice pre povrchové krycie listy 1–10 hm. dielov stearínu, stearylamiidu alebo montánneho vosku, počítané na sušinu impregnačného roztoku. — Ak sa má pripraviť plátovaný tvrdený papier, zlisuje sa spolu s elektrolyticky vyrobenou medenou fóliou hrúbky 17–105 mikrónu, pričom je výhodné pre zlepšenie adhézie medenej fólie k laminátu, ak fólia na zdrsnenom povrchu je natretá vhodným lepidlom, napríklad polyuretánovým.

Pre konkretizáciu podstaty vynálezu sa v ďalšom uvádzajú nasledujúce príklady:

Príklad 1

a) Do reakčnej nádoby opatrenej miešadlom, spätným a zostupným chladičom a teplomerom navážilo sa 10 mólov, t. j. 941 g fenolu, 3,4 mólu, 705 g oktylfenolu, 1,25 mólu, 285 g dianu, 17,1 mólu formaldehydu vo forme 1426 g 36 %-ného vodného roztoku a 0,34 mólu hexametyléntetramínu, t. j. 47,5 g.

Zmes sa vyhriala na 60 °C a kondenzovala sa pri tejto teplote 60 minút. Potom sa teplota zvýšila na 90 °C a pri tejto teplote sa zmes nechala za stáleho miešania reagovať ešte počas 1 hodiny. Z vodnej živičnej emulzie vzniknutej reakciou sa voda vákuovo oddelila až do vyčistenia živice na hodnotu indexu lomu pri 20 °C n_D 1,54–1,55.

Do vyčistenej živice sa pridalo 605 g drevného oleja vopred zmiešaného s 0,88 mólu, 380 g trisdichloropropylfosfátu. Zmes sa vyhrievala do teploty refluxu 105–110 °C a refluxovalo sa s občasným krátkym vákuovaním do vyčistenia živice tak, aby konečný index lomu bol pri 60 °C

n_D 1,55—1,56. Potom sa živica rozpustila v zmesi s rovnakým podielom 1:1 toluénu a liehu a ochladila sa na 70 °C. V tejto fáze sa pridalo 0,8 mólu, t. j. 455 g pentabromdifenyliéteru vo forme asi 40 %-ného roztoku v toluéne. Zmes sa doriedila toluénom, resp. toluén-liehovou zmesou na potrebnú tekutosť pre uvažovanú impregnáciu.

- b) Do aparatury uvedenej vyššie pod a) sa navážilo 10 mólov, 1080 g krezolu, 3 móly, 660 g nonylfenolu, zmesi izomérických monoalkylfenolov, predovšetkým p-substituovaných, 1,25 mólov, 285 g difenylolpropánu, 17,1 mólu formaldehydu vo forme 1426 g 36 %-ného roztoku a 0,34 mólov, 47,5 g hexametyléntetramínu. Zmes sa kondenzovala pri 60 °C 1 hodinu, potom pri 90 °C 40 minút. Vakuovalo sa na index lomu n_D 20 °C 1,55—1,56, potom sa pridalo 605 g drevného oleja v zmesi s 1,75 mólu, t. j. 645 g trikrezylfosfátu a zmes sa po vyhriatí do varu refluxovala 20 minút. Potom sa voda vákuove oddelila a po dosiahnutí indexu n_D 60 °C 1,55—1,56 zmesný produkt sa rozpustil v acetóne. Do roztoku ochladeného na 70 °C sa pridalo 1,2 mólu, t. j. 677 g pentabromdifenyliéteru rozpusteného v

acetóne a získaný živичný roztok sa doriedil acetónom na potrebnú tekutosť.

Impregnačnými roztokmi, ktoré boli pripravené podľa a), resp. b) naimpregnoval sa vysokosavý sulfitový bielený papier o plošnej hmotnosti 60 g/m², ktorý sa predtým upravil predimpregnáciou vodno-liehovým roztokom fenolalkoholov, resp. metylolmelaminov na cca 20 %-ný nános vysušenej živice na papier, t. j. na plošnú hmotnosť 72 g/m².

Impregnovaný papier sa viedol takou rýchlosťou cez tunelovú sušiareň, vyhriatu na 140—160 °C, aby výtok živice z laminátu pri lisovaní skúšobnej dosky (tzv. „flow test“) bol približne 10—15 %. Celkový nános vysušenej živice na papier činil 110 až 120 %, vzťahované na váhu pôvodného papiera. Listy naimpregnovaného papiera sa navrstvili na seba v počte potrebnom pre danú hrúbku, z oboch strán sa na ne ukladala medená fólia s vrstvičkou lepidla na zdrsnenom povrchu a pakety sa vložili medzi plechy z nehrdzavejúcej ocele, medzi ktorými sa lisovali pri 145 °C a tlaku 6 MPa 120 minút. Takto pripravené obojstranne plátované elektroizolačné tvrdené papiere, lamináty boli strihateľné za studena, boli samozhášavé a vykazovali nasledovné vlastnosti:

Impregnované

živickou podľa a)	živickou podľa b)
1,5	1,5
15	15
1,4	1,4
30	45
120	110
7—9	10—13
0,045	0,04
5,5	5,0
5	5

Hrúbka dosky, mm

Vlastnosti podľa ČSN 34 6511:

Odolnosť v spájkovacím kúpeli pri 260 °C s

Pevnosť v lúpaní, N/mm

Nasiakavosť po 24 h vo vode, mg

Pevnosť v ohybe, MPa

Horľavosť, horizontálna plameňová skúška, čas horenia s

Stratový činiteľ tg delta pri

1 MHz po 96/40/95

Permitivita pri 1 MHz po 96/40/95

Strihateľnosť za studena, stupeň

Príklad 2

Impregnačný roztok pripravený podľa príkladu 1, bod b) sa zmiešal so 600 g vodno-liehového roztoku fenolalkoholov, t. j. fenol-formaldehydového rezolu katalyzovaného s kyslíčnikom horečnatým s obsahom sušiny 31 %. Získanou emulziou sa impregnoval sulfátový papier s plošnou hmotnosťou 60 g/m² na obsah živice 110—120 %, t. j. plošnú hmotnosť naimpregnovaného papiera 125—130 g/m², naimpregnovaný papier sa vysušil prechodom cez tunelovú sušiareň pri 140—160 °C, a to tak, aby výtok živice bol približne 15 %. Vysušené listy papiera nasekané na príslušný formát sa navrstvili na

seba, vložili medzi lisovacie plechy s polyvinylfluoridovou separačnou fóliou a tvrdili sa v lise 2 hodiny pri 145 °C a tlaku 6 MPa. Získaný neplátovaný tvrdený papier bol strihateľný za studena, samozhášavý, mal dobré elektrické vlastnosti a malú nasiakavosť.

Riešenie podľa vynálezu je určené pre podniky vyrábajúce plošný elektroizolačný materiál na báze papiera a fenolických živíc, resp. plátovaných laminátov tohto typu pre plošné spoje. Zavedenie je možné bezprostredne, jednoduchou úpravou výrobných technológií na doterajších produkčných linkách.

PREDMET VYNÁLEZU

7

1. Elektroizolačný samozhášavý tvrdený papier, najmä laminát pre plošné spoje, vyznačujúci sa tým, že je vytvorený z papiera impregnovaného podielom 30 až 60 hmotnostných percent spojiva z fenolickej, alkyl-substituovanými fenolmi modifikovanej živice, ktorá obsahuje 10 až 35 hmotnostných percent plastifikátoru/retardéru horenia typu alkyl-, aryl- alebo aralkylfosfátov, ako aj podiel 10 až 25 hmotnostných percent oleja, pričom najmenej 30 percent z podielu oleja a najmenej 5 percent z podielu plastifikátoru/retardéru horenia je zabudovaných do štruktúry živice.

2. Spôsob výroby elektroizolačného samozhášavého tvrdeného papiera, najmä laminátu pre plošné spoje podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že do vyčíreného živičného

8

kondenzátu sa pridá na 100 hmotnostných dielov plastifikátora/retardéru horenia na báze fosforu, potom sa zmesné zložky zahrievajú na teplotu refluxu a refluxujú sa prerušovaným vákuovaním až do vyčistenia, keď sa pridaním rozpúšťadla a prípadne i ďalšieho, halogénového retardéru horenia pripraví z produktu impregnačný roztok pre dvojstupňovú impregnáciu papiera, alebo pridaním 10 až 100 hmotnostných dielov vodnoliehového roztoku fenolalkoholov alebo metylolmelamínov roztok pre jednoduchú impregnáciu, naimpregnované papiere sa vysušia, navrstvia a spolu aj s prípadnou plátovacou fóliou sa zlisujú na laminát pri vytvrdzovacej teplote živičného impregnan-
tu 130 až 170 °C za súčasného pôsobenia tlaku 4 až 10 MPa.