

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 103391

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 12.11.75 (P. 184680)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.05.77

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

**Int. Cl². B32B 27/18
//B32B 27/04
H01B 3/54
H01B 5/16**

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Anna Krasuska, Janusz Montwiłł, Krystyna Płochocka

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tworzywa warstwowego o własnościach samogasnących

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzywa warstwowego o własnościach samogasnących, w którym nośnik zaimpregnowany jest zmodyfikowaną żywicą fenolowo-formaldehydową.

Jak wiadomo, tworzywa warstwowe wytwarza się przez impregnację kilku do kilkunastu warstw nośnika żywicami syntetycznymi, suszenie oraz prasowanie w ogrzewanych prasach. Tworzywa te można modyfikować poddając je w trakcie prasowania jedno-lub dwustronnemu foliowaniu metalami, polegającemu na przyklejaniu do zewnętrznej powierzchni warstwy folii metalowej lub na galwanicznym nanoszeniu na tworzywo warstwy metalu. Tworzywa takie noszą nazwę laminatów.

Jako nośniki stosuje się taśmy wykonane z papieru, tkanin z włókien naturalnych i organicznych lub nieorganicznych, lub z włókien syntetycznych oraz surowce włókniste, pochodzenia organicznego jak bawełna, poliester, celuloza regenerowana lub nieorganicznego jak azbest, włókno mineralne, w postaci runa lub maty.

Jako żywice syntetyczne stosuje się żywice epoksydowe, poliestrowe, a szczególnie przydatne są tu żywice fenolowo-formaldehdowe.

Znany jest sposób modyfikacji żywic fenolowo-formaldehdowych przez ich uelastycznienie na drodze plastyfikacji zewnętrznej za pomocą plastyfikatorów estrowych (np. ftalanu butylu) lub — daleko korzystniej — na drodze plastyfikacji wewnętrznej za pomocą epoksydowanych olejów roślinnych — rzepakowego, sojowego lub lnianego (np. według patentu polskiego 75106). W związku z tym, że wymienione tworzywa foliowane metalami (np. foliowane miedzią płytki drukowane, zwane potocznie obwodami drukowanymi) znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym i elektronice, a jednym z ważnych wymogów jest ich dobra odporność na palenie, powstała konieczność zmniejszenia ich palności. Uzyskano to przez dodawanie albo do żywic impregnacyjnych albo do nośnika środków utrudniających palenie takich jak: chlorowcowe pochodne — fenoli, krezoli, bisfenoli (np. czterobromobisfenol), kwasów dwukarboksylowych, dioli (np. dwubromobutendiol, dwubromohydryna) oraz estrów kwasu fosforowego (np. fosforan trój-(dwuchloropropylowy fosforan trój-(dwubromopropylowy) jak też odpowiednio rozdrobniony trójtlenek antymonu.

Jako środki zmniejszające palność do poliuretanów proponuje się stosowanie oligomerycznych fosforanów, pochodnych epichlorohydryny, zawierających końcowe grupy OH, według opisu patentowego francuskiego

nr 1393549 przykład 3, jednak zastosowanie ich do elektroizolacyjnych tworzyw warstwowych jest wykluczone ze względu na ujemny wpływ grup wodorotlenowych na własności dielektryczne laminatów i odporność termiczną tych laminatów.

Wprawdzie tworzywo warstwowe foliowane miedzią wytworzone, z użyciem jako środka zmniejszającego palność fosforanu trój(dwuchloropropylowego) otrzymanego np. metodą opisaną w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3577483 przykład III, wyróżnia się wśród innych, tego typu tworzyw zmniejszona palnością jednak skutkiem ograniczonej żywotności żywicy użytej do nasycania nośników wymagało stosowania ściśle określonych krótkich okresów składowania półproduktów co w sposób zasadniczy utrudniało proces wytwarzania laminatu co wykazano w przykładzie IV.

Zastosowanie wymienionych tworzyw warstwowych w elektronice wymaga, obok wyżej wymienionej cechy niepalności, równoczesnego posiadania następujących podstawowych cech: dobrych własności elektroizacyjnych, wysokiej wytrzymałości mechanicznej (wypływającej z dobrej spójności warstw w tworzywie), przydatności do obróbki mechanicznej (np. wycinanie kształtek, płytek, otworów o przekroju gładkim bez wystrzępień), jak również wysokiej odporności chemicznej (odporność na działanie rozpuszczalników i np. kąpeli galwanicznej).

Podstawowym warunkiem do otrzymania tworzywa spełniającego wymienione wymagania jest stosowanie do wytwarzania laminatów produktów wyjściowych – żywicy i półproduktów – nasyconych żywicą nośników: o ściśle określonych własnościach fizyko-chemicznych. Jednak pod wpływem warunków przechowywania i transportu zachodzą tak w żywicy jak i w półproduktach niekorzystne zmiany fizyko-chemiczne, które prowadzą do otrzymania laminatu nie spełniającego wymagań (przykład IV). Nie udało się dotychczas wytwarzać stabilnej żywicy fenolowo-formaldehidowej do tworzyw warstwowych.

Sposobem według wynalazku opracowano tworzywo warstwowe, odpowiadające równocześnie wszystkim wyżej wymienionym wymaganiom. Osiągnięto to, dzięki dodawaniu do żywicy impregnacynnej fenolowo-formaldehidowej korzystnie wewnętrznie plastyfikowanej epoksydowanym olejem roślinnym, substancji spełniającej równocześnie rolę środka obniżającego palność oraz stabilizatora.

Niespodziewanie okazało się, że substancją tą jest mieszanina oligomerów epichlorohydryny zawierających grupę fosforanową o wzorze przedstawionym na rysunku, zwana dalej OEP, w której p.r.s oznaczają liczby naturalne $3 < P + r + s \leq 10$, której lepkość uzależniona od składu, korzystnie zawiera się w granicach od 1300 do 5000 cSt w 25°C, najkorzystniej 1500 do 2500 cSt w 25°C. Substancja OEP dodana do żywicy w granicach od 0,2 do 30%, korzystnie 10 do 15% wagowych liczonych w stosunku do suchej masy żywicy powoduje otrzymanie żywic i półproduktów o zwiększonej stabilności przy jednoczesnym otrzymywaniu niepalnych laminatów, to znaczy nie ulegających zmianom fizyko-chemicznym nawet w czasie kilkumiesięcznego magazynowania. Ilość dodawanej do żywicy substancji OEP waha się w granicach od 0,2 do 30% wagowych, korzystnie 10 do 15% wagowych, liczonych w stosunku do suchej masy żywicy.

Suma mas suchych żywic fenolowo-formaldehidowych i substancji OEP wynosi od 25 do 70% wagowych liczonych w stosunku do ciężaru wysuszonego nośnika. Następnie nośnik zaimpregnowany tak spreparowaną żywicą suszy się w temperaturze od 40 do 200°C pod normalnym ciśnieniem i ewentualnie dosusza pod obniżonym ciśnieniem wynoszącym 100–700 mm Hg, korzystnie 400–500 mm Hg i w temperaturze 20 do 160°C, najkorzystniej 70–80°C.

Prasowanie warstw nośnikowych przeprowadza się w znany sposób w podgrzanych prasach z przyłożeniem od razu całego ciśnienia lub też ciśnienie zmienia się stopniowo lub skokowo. Stwierdzono, że dodatek OEP tak dalece stabilizuje warstwę wysuszonej na nośniku żywicy, że w trakcie transportu czy magazynowania żywica nie ulega zmianie, to znaczy nie zachodzi utwardzanie żywicy i rozkład OEP, a jego działanie samogasnące wyzwała się dopiero w temperaturze powyżej 260°C. Dla tworzyw warstwowych o bardzo wysokiej odporności na palenie wskazane jest stosowanie razem kilku środków obniżających palność, dających synergetyczne działanie przeciwpalne. Okazało się, że dodatek OEP łącznie ze znanymi środkami przeciwpalnymi, szczególnie z fosforanem trójkrezylowym lub/i fosforanem trójfenylowym lub/i tlenkiem antymonu, daje szczególnie dobre efekty przeciwpalne. OEP można dodawać do roztworu żywicy fenolowo-formaldehidowej lub do żywicy fenolowo-formaldehidowej w czasie procesu jej wytwarzania, szczególnie po odwodnieniu żywicy pod zmniejszonym ciśnieniem, korzystnie w czasie wygrzewania żywicy. Stabilizujące działanie OEP umożliwia wygrzewanie żywicy w temperaturze do 90°C, podczas gdy żywica bez dodatku OEP może być podgrzewana do temperatury nie wyższej niż 70°C.

Tworzywa warstwowe wytworzone sposobem według wynalazku można stosować, prócz podstawowego zastosowania w elektronice, szczególnie po odpowiedniej modyfikacji, także jako tworzywa warstwowe dekoracyjne, zabarwione jednolicie lub z nadrukiem dowolnych wzorów szczególnie z rysunkiem imitującym drewno.

W szczególności modyfikacja polega na tym, że zewnętrzne warstwy nośnika nasycą się żywicami amonowymi też z dodatkiem OEP. Przedmiot wynalazku przedstawiono w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. Dotyczy wytwarzania tworzywa warstwowego.

Proces produkcyjny dzieli się na następujące etapy.

1. Impregnacja wstępna

Papier elektroizolacyjny z celulozy drzewnej bielonej, o gramaturze 62 g/m² stanowiący nośnik, nasycy się wstępnie 10% wodnym roztworem małowaznaczekowej żywicy fenolowo-formaldehdydowej do zawartości 11% suchej żywicy w przeliczeniu na surowy, suchy papier. Tak zaimpregnowany nośnik suszy się do zawartości około 2% części lotnych.

2. Przygotowanie roztworu właściwej żywicy impregnacyjnej

Do alkoholowego roztworu żywicy fenolowo-formaldehdydowej wewnętrznie plastyfikowanej epoksydowanym olejem, zawierającego do około 57% suchej masy żywicy, dodaje alkoholowy roztwór substancji OEP o lepkości 2000 cSt i całość dokładnie miesza.

3. Proces właściwej impregnacji nośnika

Wstępnie zaimpregnowany nośnik według punktu 1 nasycy się roztworem żywicy z punktu 2 do zawartości 56% wagowych suchej substancji, suszy żywice z punktu 1 i punktu 2. Nasycony nośnik suszy się do zawartości 2,5–3,5% wagowych części lotnych. Jest to półprodukt służący do wytworzenia rdzenia tworzywa warstwowego.

4. Przygotowanie warstwy zmniejszającej adhezję wsadu do blachy

Do przygotowanego według punktu 2 roztworu żywicy dodaje się 0,5% wagowych oleiny liczonej na suchą masę żywicy. Tak sporządzonym roztworem nasycy się nośnik nasycony wstępnie (punkt 1) z zachowaniem warunków podanych w punkcie 3. Nasycony nośnik suszy się do zawartości 2,5–3,5% wagowych części lotnych – jest to następny półprodukt.

5. Sporządzanie tworzywa warstwowego.

Z otrzymanego półproduktu według punktów 3 i 4 układa się warstwy w sposób następujący: na blachę chromoniklową układa się 1 arkusz półproduktu otrzymanego w punkcie 4. Następnie układa się 13 arkuszy półproduktu wytwarzanego według punktu 3 (materiał rdzenia tworzywowego) i w końcu 1 arkusz folii miedzianej z naniesioną na stronę wewnętrzną warstwę kleju. Cały pakiet przykrywa się blachą chromoniklową i prasuje go w ogrzewanej prasie przy ciśnieniu 80–90 kg/cm² w temperaturze 160°C w czasie 70 minut. Po ostudzeniu wsadu prasy do 40°C otrzymujemy laminat o następujących właściwościach:

Chłonność wody próbki wytrawionej w Fe–Cl ₃ %	0,59	
Wytrzymałość na zginanie, kg/cm ²	1340/1150	
Odporność na lutowanie 260°C sek.	17 sek.	
Oporność powierzchniowa, om	3 · 10 ¹⁰	
Oporność właściwa skrośna, om. · cm.	1 · 10 ¹³	
Współczynnik strat dielektr. przy 1 MHz	0,030	
Stała dielektr. przy 1 MHz	5,0	
Wytrzym. na oderwanie folii po lutowaniu,	kg/25 mm	3,04
Wytrzym. na oderwanie folii po działaniu trójchloroetyleny	kg/25 mm	2,96
Wytrzym. na oderwanie folii po galwanizacji, kg/25 mm	1,57	
Wytrzymałość dielektryczna kV/20 mm	45	
Czas samogaśnięcia sek	12	

Przykład II. Wykazanie stabilizowania żywicy dodatkiem OEP

1. Przygotowanie żywicy bez dodatku OEP.

Przygotowuje się około 600 g alkoholowego roztworu żywicy fenolowo-formaldehdydowej wewnętrznie plastyfikowanej epoksydowanym olejem o czasie żelowania 360–400 sek. Do 200 g roztworu dodaje się jeden ze znanych środków obniżających palność np. fosforan trój(dwubromopropylowy w ilości około 10% wagowych w stosunku do zawartości żywicy. Mieszanina wykazuje przedłużenie okresu żelowania od 400–450 sek. Wymienioną mieszaninę przechowuje się 2 miesiące w temperaturze 20 ± 2°C. Czas żelowania po tym okresie magazynowania wynosił 200–250 sek. Jak wynika z powyższych danych, dodatek do żywicy ogólnie znanego środka zmniejszającego palność nie spełnia równocześnie roli stabilizującej żywicy, gdyż zmiana czasu żelowania w okresie magazynowania wynosiła ok. 50%.

2. Przygotowanie żywicy z dodatkiem OEP. Po dalszych 200 g roztworu żywicy dodaje się 10% roztworu OEP o lepkości 2000 cSt i dokładnie miesza. Otrzymuje się roztwór charakteryzujący się czasem żelowania wydłużonym do 600–650 sek. Roztwór przechowuje się w temperaturze 20 ± 2°C. Po 2 miesiącach magazynowania stwierdza się skrócenie czasu żelowania do 540–590 sek. W związku z tym, że zmiana nie przekroczyła 10%, stwierdza się stabilizujące działanie OEP na żywicy.

3. Żywica sama bez dodatku środka przeciwpalnego

Pozostałe 200 g samej żywicy bez dodatku środka przeciwpalnego przechowuje się w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Po dwóch miesiącach stwierdzono czas żelowania 180–220 sek. Zmiana wynosi około 50%. Stąd wniosek, że żywica impregnacyjna jest niestabilna.

Przykład III. Wsad prasy przygotowuje się tak samo, jak w przykładzie I.

I. Przed przystąpieniem do prasowania wsad ten magazynuje się w ciągu dwóch miesięcy w następujących warunkach: $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność względna 60–70%. Otrzymuje się laminat o identycznych właściwościach jak podano w przykładzie I.

Przykład IV. Wsad prasy przygotowuje się podobnie jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że jako dodatek do żywicy stosuje się nie OEP, ale handlowy fosforan trój(dwuchloropropylowy). Wsad ten poddaje się dwumiesięcznemu magazynowaniu, a następnie prasowaniu. Uzyskany laminat nie jest jednolitą płytą, warstwy nasyconego nośnika łatwo można rozdzielić.

Przykład V. Wsad prasy przygotowuje się tak samo, jak w przykładzie I. Proces prasowania prowadzi się natomiast inaczej, niż w poprzednich przykładach, mianowicie przez pierwsze 10 minut prasowania w temp. 160°C przykładu się ciśnienie 20 kg/cm^2 , następnie co każde 10 minut zwiększa ciśnienie o 20 kg/cm^2 , aż do osiągnięcia 80 kg/cm^2 , przy czym ciśnienie to otrzymuje się aż do ostudzenia i wyjęcia wsadu. Całkowity czas ogrzewania w 160°C wynosi, tak jak w przykładzie I, 70 minut. Otrzymuje się płytę – laminat o następujących właściwościach

Chłonność wody próbki wytrawionej w $\text{FeCl}_3\%$	0,63
Wytrzymałość na zginanie, kg/cm^2	1340/1150
Odporność na działanie lutowia, sek	27 sek
Oporność powierzchniowa, om	$4 \cdot 10^{10}$
Oporność właściwa skrośna, om · cm,	$8 \cdot 10^{12}$
Współczynnik strat dielektrycznych przy 1 MHz,	0,035
Stała dielektryczna przy 1 MHz	5,1
Wytrzymałość na oderwanie folii po lutowaniu, kg/25 mm	3,00
Wytrzymałość na oderwanie folii po działaniu tri, kg/25 mm	2,90
Wytrzymałość na oderwanie folii po galwanizacji, kg/25 mm	1,50
Wytrzymałość dielektryczna kV/10 mm	45
Czas samogasnięcia sek	12

Otrzymano płytki – laminaty o wymaganych właściwościach, co wskazuje na stabilizujące działanie OEP w żywicy.

Przykład VI. Wsad prasy przygotowuje się tak, jak w przykładzie I. Różnica między przykładem V i VI polega na tym, że po dojściu ciśnienia do 80 kg/cm^2 utrzymuje się je jeszcze przez 10 minut, a następnie w ciągu dalszych 5 minut ciśnienie zmniejsza do 10 kg/cm^2 . Potem znów zwiększa do 80 kg/cm^2 i utrzymuje to ciśnienie, aż do zakończenia ostudzenia i wyjęcia wsadu. Otrzymuje się tworzywo warstwowe o właściwościach jak w przykładzie I, V, VI. Przykład ilustruje stabilizujące działanie OEP w żywicy. Zmiana ciśnień nie powoduje rozwarstwienia laminatu.

Przykład VII. Wsad prasy przygotowuje się tak, jak w przykładzie I, z tym, że suszenie nasyconego nośnika (punkt 1) prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem to znaczy przy ciśnieniu 200–300 mm Hg i temperaturze $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Otrzymuje się płytki laminatu posiadające o kilka sekund lepszą odporność na stopione lutowie.

Zastrzeżenia patentowe

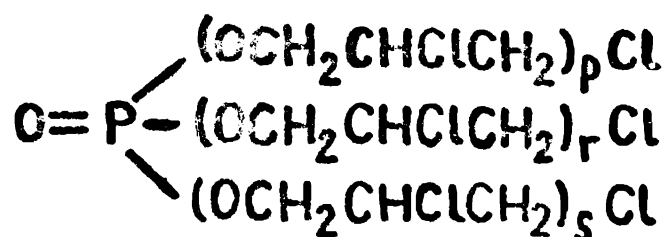
1. Sposób wytwarzania samogasnących tworzyw warstwowych polegający na zaimpregnowaniu warstwy lub warstw nośnika roztworem żywicy fenolowo-formaldehidowej, szczególnie plastyfikowanej wewnątrz epoksydowanymi olejami roślinnymi z dodatkiem środka obniżającego palność będącego pochodną epichlorohydryny i tlenochloru fosforu, wysuszeniu zaimpregnowanego nośnika, ewentualnie foliowaniu jedno-, lub dwustronnie metalami, zwłaszcza miedzią, oraz prasowaniu w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury, z n a m i e n n y t y m, że jako środek uniepalniający i stabilizujący stosuje się związek o wzorze przedstawionym na rysunku zwany substancją OEP, w którym to wzorze p, r, s oznaczają liczby naturalne, a $3 < p + r + s \leq 10$ przy czym lepkość OEP, uzależniona od składu mieszaniny zawiera się w granicach od 1300–5000 cSt w temperaturze 25°C , korzystnie od 1500 do 2500 cSt w temperaturze 25°C , a ilość dodawanej do żywicy substancji OEP waha się w granicach od 0,2 do 30% wagowych, liczonych w stosunku do suchej masy żywicy, zaś suma mas suchych żywic fenolowo-formaldehidowych i substancji OEP wynosi od 25 do 70% wagowych liczonych w stosunku do ciężaru wysuszonego nośnika.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się OEP łącznie, ze znanymi środkami obniżającymi palność.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że nasycony żywicą nośnik suszy się w temperaturze 40 do 200°C pod normalnym ciśnieniem i/lub dosusza pod obniżonym ciśnieniem 100–700 mm Hg, korzystnie 400–500 mm Hg i w temperaturze 20 do 160°C, najkorzystniej 70–80°C.

4. Sposób według zastrz. 1, lub 2, z n a m i e n n y t y m, że prasowanie w podgrzanych prasach przeprowadza się z przyłożeniem od razu całego ciśnienia lub ciśnienie zmienia się stopniowo, lub skokowo.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że jako nośnik stosuje się tkaninę i/lub matę lub runo z włókna naturalnego, syntetycznego sztucznego, mineralnego lub włókien mieszanych, albo papier zwykły lub trudnopalny z celulozy drzewnej, ze słomy lub bawełny.



Wzór 1