

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(22) Prihlášené 01 11 83  
(21) (PV 7991-85)

(40) Zverejnené 17 07 86

(45) Vydané 15 03 88

**248498**

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
B 32 B 27/04  
B 32 B 27/12  
B 32 B 27/28  
C 08 G 73/10

(75)

Autor vynálezu

KOVÁČIKOVÁ MAGDALÉNA ing., VASILJEV ROMAN RNDr.,  
BENKO PAVOL ing., BRATISLAVA

## (54) Vytvrdený vrstvený materiál

1

Riešenie sa týka vrstvených materiálov pre elektrotechnický odbor.

Podstatou riešenia je, že organická alebo anorganická výstuž je impregnovaná vytvrdeným polyimidovým polymérom, obsahujúcim ve svojej štruktúre keton, ktorý má dobrú teplotnú odolnosť v rozsahu 160—250 stupňov Celsia a v aplikácii vo vrstvených materiáloch zvyšuje mechanickú a teplotnú stálosť a zlepšuje dielektrické vlastnosti.

Vrstvené materiály sa výhodne uplatnia aj v strojárskom, leteckom a raketovom priemysle.

2

Vynález rieši vrstvený materiál, najmä elektrotechnického typu z výstuže z anorganických alebo organických tkanín, vlákien alebo rohoží a spojiva na báze polyimidového predpolyméru.

Účelom vynálezu je získanie technicky a ekonomicky výhodného typu vrstveného izoláčného materiálu použiteľného pri teplotách 160 až 250 °C.

Aplikácia polyimidových teplom tvrditeľných živíc na kompozitné materiály sa vo svete stále viac rozširuje vďaka ich výborným mechanickým a elektroizolačným vlastnostiam pri dlhodobom zvýšenom tepelnom namáhaní. Výrobky na báze polyimidových živíc, napríklad lamináty zo sklenených tkanín, vrátane materiálov plátovaných kovovými fóliami, rohoží, syntetických papierov, lisovacie a zalievacie hmoty, nachádzajú uplatnenie v elektrotechnike a elektronike, ale rovnako aj v strojárskom a leteckom priemysle.

Teplom tvrditeľné polyimidové predpolyméry, ktoré sa použijú buď čisté, alebo modifikované ďalšími prísadami, tvoria živičnú bázu vrstvených izolantov s vyššou teplotnou odolnosťou. Rozpúšťadlom týchto polymérov je obvykle amidické rozpúšťadlo, ako napríklad N-metyl-2-pyrolidón, alebo N,N-dimetylformamid. Na prípravu impregnačného roztoku polyimidového predpolyméru možno použiť ako rozpúšťadlo aj 1-metoxyetanol (metylcellosolve) alebo 2-etoxyetanol (etylcellosolve), respektíve iný glykoléter.

Nevýhodou týchto rozpúšťadiel je, že roztok polyimidového predpolyméru je nestály a má krátku dobu skladovateľnosti. V prípade použitia N-metyl-2-pyrolidónu alebo N,N-dimetylformamidu ako rozpúšťadla zostáva vysoký obsah prchavých látok v impregnovanom glykoléterov, hlavne metoxyetanolu, je nebezpečie výbuchu v dôsledku nízkej teploty samovznietenia.

Patenty fy General Electric BP 1 374 126 a BP 1 374 127 uvádzajú jednostupňovú prípravu polyimidových predpolymérov v ketonických rozpúšťadlách (bez oddelenia bismaleinimidu ako medziproduktu) za prítomnosti katalyzátora octanu nikelnatého a anhydridu kyseliny octovej. Nevýhodou tohto spôsobu je, že získaný polyimidový oligomér sa vodou veľmi obtiažne vypiera. V prípade, že v produkte zostanú kyslé zložky, znemožňujú prípravu laminátov, najmä plátovaných kovovými fóliami.

Nedostatky doterajšieho stavu rieši vynález, ktorého podstatou je vrstvený materiál impregnovaný spojivom z polyimidového predpolyméru. Polyimidový predpolymér na báze bismaleinimidov po vytvrdení má v

struktúre zabudovaný ketón obecného vzorca



kde

R je aromatický alebo alifatický zvyšok s počtom 1 až 6 atómov — C v reťazci a

R<sub>1</sub> je alifatický uhľovodíkový zvyšok s 1 až 3 atómami —C— v reťazci.

Spojivo pre vrstvené materiály sa pripraví známymi postupmi reakciou bisimidov s diamínmi v rozpúšťadlách alebo v tavenine (v mol. pomere 2—2,5 : 1), respektíve diamínov s dianhydridmi aromatických tetrakarbónových kyselín, výhodne pyromellitovej v kombinácii s bisimidmi v rozpúšťadlách a za prítomnosti katalyzátora (čs. AO 174 567). Vznik tvrditeľných kompozícií sa urýchli pridaním peroxidov, napríklad benzoylperoxidu, dikumylperoxidu a pod. v množstve 0,5 až 5 % na sušinu predpolyméru.

Ak sa takto pripravené predpolyméry vyžrážajú v nerozpúšťadlách, napríklad vo vode, produkt vysušený pri 30 až 50 °C je vhodný ako základ polyimidových lisovacích a zalievacích materiálov. Na impregnáciu výstuže vrstveného materiálu sa použije predpolymér pripravený v zmesnom rozpúšťadle amidickej a nepolárnej kvapaliny v pomere 3 : 0,5 až 3 : 2. Uvedený pomer zabezpečuje, že nedochádza k vytvoreniu dvojfázovej sústavy, respektíve k vyžrážaniu predpolyméru, ktorého obsah v rozpúšťadle je 20 až 60 hmotn. % sušiny. Amidickou zložkou zmesného rozpúšťadla je napríklad N,N-dimetylformamid, N-metyl-2-pyrolidón, dimetylacetamid; nepolárnou zložkou je napríklad benzén, toluén alebo xylén, respektíve theta rozpúšťadlá, napríklad dioxán, 1,2-dimetoxyetán, dimetylsulfoxid alebo ich zmesi. Výhodná je kombinácia N-metyl-2-pyrolidónu a toluénu v pomere 3 : 2.

Roztok polyimidového predpolyméru s obsahom 20 až 60 hmotnostných % sušiny polyimidu potom reaguje s ketonickým uhľovodíkom R—CO—R<sub>1</sub>, v množstve 1 až 30 hmot. %, výhodne s acetónom v množstve 15 až 25 hmot. %, pri teplote 15 až 60 °C, počas 3 až 24 hodín za stáleho miešania. Za týchto podmienok sa zvýši obsah imidu v polyimidovom predpolymére asi o 10 %, zníži sa čas želatinácie polyimidu a zrýchli sa vytvrdenie laminátov, pričom sa zvyšuje ich teplotná odolnosť, najmä počas dlhodobého tepelného namáhania. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené hodnoty medze pevnosti v ohybe počas tepelného starnutia polyimidových sklolaminátov:

Tabuľka: Medze pevnosti v ohybe (MPa) po tepelnom starnutí

| Vzorka | Dodaný stav<br>25 °C (MPa) | 2 500 h<br>pri 200 °C | 5 000 h<br>pri 200 °C | 2 500 h<br>pri 220 °C | 625 h<br>pri 240 °C |
|--------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 1.     | 626                        | 389                   | 150                   | 192                   | 408                 |
| 2.     | 627                        | 551                   | 350                   | 350                   | 500                 |
| 3.     | 608                        | 450                   | 320                   | 270                   | 517                 |

kde:

vzorka 1 — sklolaminát pripravený z polyimidového predpolyméru v roztoku N-metyl-2-pyrolidónu,

vzorka 2 — sklolaminát pripravený z polyimidového predpolyméru modifikovaného epoxidom v roztoku N-metyl-2-pyrolidón + metyletylketón

vzorka 3 — sklolaminát pripravený z polyimidového predpolyméru modifikovaného epoxidom v roztoku N-metyl-2-pyrolidón + acetón

Základný impregnačný roztok sa môže modifikovať po zreagovaní s ketónmi niektorými reaktoplastami, napríklad:

a) s epoxidovými diánovými živícami, gramekvivalent/100 g 0,17 — 0,50 v množstve 2 — 50 % hmotnostných na sušinu,

b) s epoxynovolakovými živícami, gramekvivalent/100 g 0,25 — 0,60 v množstve 2 — 50 % hmotnostných na sušinu.

c) s brómepoxidovými živícami diánového typu, gramekvivalent/100 g 0,17 — 0,50 s obsahom brómu 15 — 25 % v množstve 2 až 50 hmotnostných dielov na sušinu polyimidového predpolyméru.

d) kombinácie uvedené v bodoch a, b, c možno ďalej zosieťovať prídavkom aromatických aminických tvrdív pre epoxidy, ako napríklad 4,4'-diaminodifenylmetán, 4,4'-diaminodifenylsulfón v množstve 1 až 10 hmotnostných dielov na sušinu použitej epoxidovej živice,

e) s fenolickými živícami molekul. hmotnosti 600 až 2 500 v množstve 2 až 40 % na sušinu polyimidovej živice,

f) so zmesou fenolických a epoxidových živíc uvedených pod bodmi a, b, c, e, v akomkoľvek pomere tak, aby ich množstvo bolo 2 až 50 hmotnostných % na sušinu polyimidového predpolyméru.

Roztok polyimidovej kompozície sa upravuje na potrebnú impregnačnú viskozitu, v závislosti od použitej živice od impregnačného zariadenia a podmienok impregnácie, pridaním vhodného rozpúšťadla, napríklad N-metyl-2-pyrolidónu a toluénu. Roztok pri-

praveného spojiva sa použije na impregnáciu vystužujúcich materiálov tak, aby po odparení rozpúšťadiel vo vysušacom tuneli pri 130 až 200 °C bol obsah vysušeného spojiva 20 až 70 hmotnostných %. Vysušený prepreg sa po nasekaní na príslušný formát navrství v počte potrebnom pre danú hrúbku a zlisuje sa v lise pri teplote 160 až 220 °C a tlaku 1,5 až 10 MPa počas 1 až 8 hodín. Môžu sa zhotovovať aj lamináty plátované kovovými fóliami tak, že na jednu alebo obidve strany navrstveného balenia sa uloží kovová fólia, ktorá sa pri uvedených podmienkach prilaminuje na povrch materiálu. Tieto plátované materiály sú obzvlášť vhodné pre viacvrstvé plošné spoje do zariadení pracujúcich pri vyšších teplotách, pre ktoré sa vyžaduje zvýšená rozmerová stálosť a teplotná odolnosť.

Impregnované výstuže možno ďalej spracovávať aj navíjaním, prípadne navíjaním a lisovaním na rúry, tyče a profile.

Po vylisovaní sa materiály dotvrdia pri teplote 200 až 300 °C počas 4 až 60 hodín za normálneho alebo zvýšeného tlaku v atmosfére vzduchu, respektíve dusíka.

Ak sa polyimidový predpolymér modifikuje fenolickými alebo epoxidovými živícami, pri aplikácii pri vrstvených materiáloch zvyšuje ich odolnosť voči šíreniu ohňa.

Riešenie podľa vynálezu umožňuje efektívnym spôsobom výrobu impregnačnej živice pre prípravu kvalitných vrstvených materiálov so zvýšenou teplotnou odolnosťou triedy H a dobrými elektrotechnickými a izolačnými vlastnosťami. Výroba prepregov s polyimidovým živičným spojivom rieši nedostatok vrstvených materiálov s vysokou teplotnou odolnosťou a mechanickou pevnosťou.

Pre konkretizáciu daného riešenia sú ďalej uvedené príklady aplikácie spojiva vo vrstvených materiáloch.

#### Pr í k l a d 1

K 100 g 40%-ného roztoku polyimidového predpolyméru pripraveného syntézou 2,5 mólu 4,4'-diaminodifenylmetán-bis-maleinimidu s 1 móлом 4,4'-diaminodifenylmetánu pri teplote 105 °C počas 4 hodín v roztoku N-metyl-2-pyrolidónu a toluénu (v hmotnostnom pomere 3 : 2) sa primieša 15 g acetónu a po 3 hodinovom státi pri teplote 25 až 30 °C sa získa 48 % roztok polyimidovej kompozície, ktorou sa impregnuje sklená tkanina na obsah vysušeného spojiva 38 — 40 %

a po odparení rozpúšťadiel v sušiacom tuneli impregnačného stroja pri 155 — 160 °C sa získa prepreg. Zlisovaním navrstveného prepregu pri 170 °C a tlaku 7 MPa počas 2 hodín a nasledovným dotvrdením 48 h pri 200 °C bez tlaku sa získa sklolaminát vyznačujúci sa vysokými hodnotami mechanických vlastností pri pracovnej teplote 180 stupňov Celsia a 200 °C.

#### Príklad 2

Zmieša sa 100 g 45 %-ného roztoku polyimidovej živice, ktorá sa pripravila syntézou 2,5 mólu 4,4'-diaminodifenylmetán-bismaleinimidu s 1 móлом 4,4'-diaminodifenylmetánu pri teplote 105 °C počas 4 hodín v roztoku N-metyl-2-pyrolidón + toluén v pomere 3 : 2, s 37 g 60 %-ného acetónového roztoku diánovej epoxidovej živice gramekvivalent/100 g 0,18 — 0,24 a po 3 hodinách miešania pri 20 — 25 °C sa získa roztok s obsahom tuhých látok cca 57 % a časom želatinácie pri 160 °C 6 minút. Tento sa použije na impregnáciu sklenej tkaniny upravenej aminosilánom na 33 %-ný obsah vysušeného živčného spojiva. Vysuší sa 5 — 10 minút pri teplote 150 — 180 °C. Z narezaných listov sa vylisuje pri 160 °C, tlaku 7 MPa, počas 5 hodín laminát a dotvrdí sa 24 h/190 °C a 48 h/200 °C. Po 2 500 hodinách starnutia pri 220 stupňoch Celsia má laminát pevnosť v ohybe 300 MPa. Laminát pripravený bez prídavku epoxidu a acetónu vykazuje po takomto starnutí pevnosť v ohybe len 190 — 200 MPa.

Ak sa z uvedeného spojiva pripraví laminát so 40 %-ným obsahom spojiva, lisovaním 3 h pri 170 °C a dotvrdení 24 hodín pri 200 °C a 48 hod. pri 260 °C v dodanom stave má pevnosť v ohybe 440 MPa. Po zostarnutí 7 až 500 hodín pri 200 °C je jeho pevnosť v ohybe ešte 240 MPa a po 3 000 h starnutia pri 240 °C poklesne pevnosť v ohybe len na 260 MPa.

#### Príklad 3

Zmieša sa 100 g 50 %-ného roztoku živice vzniklej kondenzáciou 2,5 mólu 4,4'-diaminodifenylmetán-bis-maleinimidu a 1 mólu 4,4'-diaminodifenylmetánu v zmesi N-metyl-2-pyrolidónu a toluénu v pomere 2 : 1 s 31 g brómovanej epoxidovej živice vo forme 80 % roztoku v metyletylketóne. Po 24 hodinách sa použije na impregnáciu sklenej tkaniny ako v príklade 2 a impregnovaná tkanina sa vylisuje a dotvrdí. Získaný laminát po 2 500 hodinovom starnutí pri 220 °C dosahuje pevnosť v ohybe 350 MPa. Laminát pripravený bez prídavku epoxidu a metyletylketónu dosahuje za tých istých podmienok pevnosť v ohybe len 200 MPa.

#### Príklad 4

Zmieša sa 100 g 45 %-ného roztoku polyimidového predpolyméru pripraveného po-

dľa príkladu 2 s 15 g diánepoxidovej živice s epoxyequivaleantom 0,17—0,25/100 g, 10 g acetónu a 0,9 g 4,4'-diaminodifenylmetánu a po homogenizácii 2 — 3 hodiny pri izbovej teplote sa získa roztok so suchinou cca 56 % a časom želatinácie pri 160 °C cca 3 min, ktorým sa po pridaní 1,2 g dikumylperoxidu impregnuje špeciálne upravená sklená tkanina (aminosilány, epoxysilány) na obsah spojiva v i impregnovanom materiáli 40 až 45 % a po odstránení rozpúšťadiel v sušiacom tuneli vertikálneho stroja pri teplote 150 — 180 °C počas 5 — 10 minút sa získa prepreg, vhodný na prípravu medou plátovaného laminátu lisovaním 4 — 6 hodín pri teplote 165 — 170 °C a pri tlaku 4 — 6 MPa. Materiál má optimálne vlastnosti po dodatočnom vytvrdení bez tlaku počas 48 hodín pri teplote 180 — 190 °C. Takto pripravený plátovaný materiál sa vyznačuje rozmernou stálosťou najmenej (0,0004 mm) 0,02 — 0,04 % vysokou teplotnou odolnosťou na spájkovanom kúpeli 3 min pri 270 — 288 stupňov Celsia a je vhodný na výrobu plošných spojov.

#### Príklad 5

Roztok na impregnáciu sa pripraví zmiešaním 100 g polyimidového predpolyméru pripraveného ako v príklade 2 s 19 g brómepoxidovej živice s epoxyequivaleantom/100 gramov 0,18 — 0,24 vo forme 80 %-ného roztoku v metyletylketóne a 0,6 g dikumylperoxidu. Roztok sa doriedi zmesou N-metyl-2-pyrolidón + toluén 3 : 2 na takú viskozitu, aby sa pri impregnácii bez použitia žmýkacích valcov dosiahol nános živčného spojiva na sklenej tkanine 150 %, t. j. 60 %-ný obsah spojiva. Po odparení rozpúšťadiel vo vertikálnej peci impregnačného stroja pri 140—160 °C sa získa prepreg vhodný ako lepiaci list pre samozhášavé viacvrstvové plošné spoje do tepelne namáhaných zariadení.

#### Príklad 6

Roztok na impregnáciu sklenej tkaniny alebo uhlíkových vlákien sa pripraví zmiešaním 80 g 50 %-ného roztoku predpolyméru pripraveného ako v príklade 1 s 20 g krezolanilformaldehydového rezolu (50 %-ný roztok v etanole alebo metanole) a po homogenizácii pri izbovej teplote sa impregnuje sklená tkanina spôsobom opísaným v príklade 4. Suchý prepreg sa po nasekaní a navrstvení v počte listov potrebných pre požadovanú hrúbku, spolu s medenou fóliou lisuje pri tlaku 4 — 7 MPa, pri teplote 160 až 170 °C počas 3 hodín. Získaný laminát po dotvrdení 48 hodín pri 200 °C sa vyznačuje vysokou hodnotou pevnosti v ohybe meranej pri 200 °C (cca 70 % hodnoty nameranej v dodanom stave) a vysokými hodnotami elektrických vlastností. Pri skúške horľavosti

podľa IEC 707/1981 ods. 9 metódou FV materiál zodpovedá triede V-1.

#### Príklad 7

Ku 100 g 50 %-ného roztoku polyimidového predpolyméru pripraveného syntézou uvedenom v príklade 3 sa pridá 12 g krezol-anilínformaldehydovej živice a zmes sa zahrieva 10 minút pri 80 °C za stáleho miešania. Nakoniec sa pridá 10 g metyletylketónu a týmto roztokom sa impregnuje sklená tkanina na obsah vysušeného spojiva 40 — 45 percent a po odparení rozpúšťadiel v sušiacom tuneli impregnačného stroja pri  $t = 150 - 165$  °C sa získa prepreg. Zlisovaním 28 vrstiev prepregu pri teplote 165 °C a tlaku 5 MPa počas 3 hodín sa získa sklolaminát hrúbky cca 3 mm s trvalou teplotnou odolnosťou 180 °C a výbornými mechanickými vlastnosťami vhodný pre drážkové klíny vn točivých strojov.

#### Príklad 8

Polyimidové spojivo modifikované epoxidovou živicom pripravené podľa príkladu 2 sa použije na impregnáciu papiera na báze aromatického polyamidu (Nomex) alebo polyesterových tkanín a rohoží, prípadne bavlnených tkanín, na obsah vysušeného spojiva 50 %. Po vysušení sa z navrstveneý výstuže vylisujú lamináty pri 160 °C, tlaku 8 MPa po-

čas 3 hodín a dotvrdia sa dodatočne 24 h pri 200 °C. Vytvrdený laminát je odolný proti oderu a je vhodný na zhotovenie lamíel pre rotačné kompresory.

#### Príklad 9

K 100 g 45 %-ného roztoku Kerimidu 601 (výrobca fy Rhone-Poulenc, Francúzsko) v N-metyl-2-pyrolidóne sa pridá 9 g acetónu a po dokonalej homogenizácii pri 25 °C sa roztok nechá stáť 24 hodín. Takto pripraveným spojivom sa impregnuje sklená tkanina E 69 110 A 464 na nános 50 % a po vysušení pri teplote 170 °C počas 1,5 až 2 minút sa nasekaný prepreg zlisuje na laminát pri tlaku 8 MPa a teplote 165 °C počas 3 hodín. Po dodatočnom dotvrdení v sušiarňi 48 hodín pri 200 °C vykazuje výrobok pevnosť v ohybe 540 MPa a po expozícii 2 000 h pri 240 °C sa pevnosť v ohybe zníži iba na 480 MPa, po 3 500 h pri 240 °C na 440 MPa.

Ak se na impregnáciu tej istej tkaniny použije 45 %-ný roztok Kerimidu 601 v N-metyl-2-pyrolidóne bez prídavku acetónu je potrebné zvýšiť teplotu vo vysušacom tuneli na 180 °C pri súčasnom predĺžení času sušenia na 5 minút. Z vysušeného prepregu rovnakým spôsobom vylisovaný a dotvrdený sklolaminát má pevnosť v ohybe 570 MPa, po expozícii 2 000 h pri 240 °C klesne na 130 MPa a po 2 500 h pri 240 °C na 90 MPa.

#### PREDMET VYNÁLEZU

Vytvrdený materiál najmä elektroizolačného typu z výstuže z anorganických alebo organických tkanín, vlákien alebo rohoží impregnovaných polyimidovým spojivom bismaleinimidového typu prípadne modifikovaným epoxidovou alebo fenolickou živicom, vyznačený tým, že vytvrdené spojivo vo svo-

jej štruktúre obsahuje 1 až 30 hmotnostných dielov zabudovaného ketónu  $R-CO-R_1$ , kde R je aromatický alebo alifatický uhľovodíkový zvyšok s počtom 1 až 6 atómov — C v refazci a  $R_1$  je alifatický uhľovodíkový zvyšok s obsahom 1 až 3 atómy — C v refazci.