



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

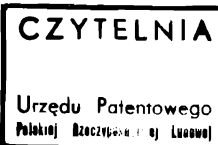
Int. Cl.³ C08J 5/00

Zgłoszono: 20.02.79 (P. 213612)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.09.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983



Twórcy wynalazku: Zygmunt Lisowski, Bogdan Karolak, Tadeusz Sulima, Tadeusz Stęga

Uprawniony z patentu: Zakłady Elektrotechniki Motoryzacyjnej „Zelmoł”,
Warszawa (Polska)

Sposób przetwarzania fenolowych tworzyw sztucznych zwłaszcza tłoczyw wtryskowych elektroizolacyjnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania fenolowych tworzyw sztucznych i ich kompozycji, zwłaszcza tłoczyw wtryskowych elektroizolacyjnych na elementy izolacyjne sprzętu elektrycznego.

Znany jest sposób przetwarzania tłoczyw fenolowych i ich kompozycji, składających się z tłoczywa fenolowego, tłoczywa epoksydowego i żywicy epoksydowo-nowolakowej. Tłoczywo, lub jego kompozycję wprowadza się do komory zasypowej wtryskarki, skąd podaje się je do cylindra wtryskarki. We wstępnej strefie cylindra tłoczywo lub kompozycję podgrzewa się do temperatury $50 \div 70^{\circ}\text{C}$, w strefie środkowej $70 \div 90^{\circ}\text{C}$, a w strefie wtrysku do temperatury $100 \div 110^{\circ}\text{C}$. Stąd tłoczywo lub kompozycję pod ciśnieniem 147 MPa wtryskuje się do formy ogrzanej do temperatury $155 \div 165^{\circ}\text{C}$, w której utwardza się w czasie $90 \div 120$ sekund. Przemieszczanie tłoczywa lub kompozycji w cylindrze odbywa się za pomocą ślimaka. Łączny czas przetwórstwa nie przekracza 3 minut.

W ten sposób dają się przetwarzać tylko tłoczywa fenolowe i ich kompozycje, charakteryzujące się wysoką, wynoszącą powyżej 22 płynnością, określoną metodą spirali. Tłoczywa o niskiej płynności przetwarzają się trudno, lub przetwórstwo jest wręcz niemożliwe. Występują przy tym wypadki utwardzania tłoczywa w cylindrach i oklejania ślimaków, co prowadzi do zatrzymania wtryskarek i konieczności czyszczenia cylindrów i ślimaków. Dalszą konsekwencją jest szybkie zużywanie ślimaków i obniżanie wydajności wtryskarek. Jest to bardzo poważna wada tego sposobu, gdyż z dających się łatwo przetwarzać tłoczyw o dużej płynności uzyskuje się wypraski o gorszych właściwościach elektroizolacyjnych, natomiast wypraski o lepszych właściwościach elektroizolacyjnych otrzymuje się z tłoczyw trudno przetwarzalnych o niskiej płynności. Ta wada powoduje znaczne ograniczenie zastosowania tłoczyw fenolowych na wysokonapięciowe elementy izolacyjne urządzeń elektrycznych.

Z opisu patentowego PRL 106 974 znany jest sposób mieszania żywic fenolowych i utwardzaczy poliizocyjanianów. Według tego opisu rozpuszczalniki aromatyczne dobrze mieszają się z poliizocyjanianami, a w mniejszym stopniu z żywicami fenolowymi. Z kolei żywice fenolowe dobrze mieszają się z rozpuszczalnikami polarnymi, natomiast w stopniu ograniczonym z rozpu-

szczałnikami polarnymi mieszają się poliizocyjaniany. Z tego powodu korzystne jest stosowanie mieszaniny rozpuszczalników aromatycznych i polarnych. Jako odpowiednie do mieszaniny rozpuszczalniki aromatyczne wymienia się benzen, toluen, ksylen, etylobenzen, a jako odpowiednie rozpuszczalniki polarne: furfurol, alkohol furylowy, octan 2-etoksyetanolu, 2-butoksyetanol, ester dwubutyłowy glikolu dwuetylowego, alkohol dwuacetonowy, „Texanol” izoforon i inne.

Zastosowanie sposobu z opisu patentowego nr 106 974 ograniczone jest tylko do żywic fenolowych utwardzanych przy pomocy utwardzaczy. Sposób ten nie nadaje się do fenolowych tłoczyw termoutwardzalnych. Wskazuje on natomiast, że żywice fenolowe źle rozpuszczają się w rozpuszczalnikach aromatycznych.

Z publikowanych badań wynika, że w jeszcze mniejszym stopniu niż żywice fenolowe w rozpuszczalnikach aromatycznych rozpuszczają się tłoczywa fenolowe. Badania te przeprowadzono przy użyciu tłoczywa fenolowego wtryskowego WK i ksylenu jako rozpuszczalnika. W ich wyniku stwierdzono, że po 12 godzinach i w temperaturze 21°C zawartość części rozpuszczalnych w ksylenie wynosi 0,7%, a w tym samym czasie w temperaturze 90°C 3,1%. Należy przy tym podkreślić, że w ksylenie rozpuszczają się tylko dodatki do tłoczywa fenolowego, jak stearynian wapnia lub magnezu, będące substancjami smarującymi czy też barwniki w postaci past lub zawiesin pigmentów w plastyfikatorach.

Na podstawie danych z opisu patentowego PRL nr 106 974 i wspomnianych badań wynika, że zarówno żywica fenolowa, jak tym bardziej tłoczywo fenolowe źle rozpuszczają się w rozpuszczalnikach aromatycznych m. in. w ksylenie. Celem wynalazku było znalezienie sposobu poprawienia przetwórstwa tłoczyw fenolowych i ich kompozycji, charakteryzujących się niską płynnością, a tym samym uzyskanie wyprasek spełniających wymagania stawiane wysokonapięciowym elementom izolacyjnym, na przykład głowicom cewek zapłonowych oraz kopułkom rozdzielaczy.

Po przeprowadzeniu licznych prób z zastosowaniem różnych dodatków do przetwarzanych tłoczyw fenolowych lub ich kompozycji niespodziewanie okazało się, że dodanie do tłoczywa, lub jego kompozycji niewielkiej ilości ksylenu poprawia zdecydowanie własności przetwórcze tłoczyw lub ich kompozycji o niskiej płynności, trudno przetwarzalnych. Działania ksylenu nie daje się w prosty sposób wytłumaczyć, gdyż przy występujących w trakcie przetwarzania temperaturach i ciśnieniu nie wchodzi on praktycznie w reakcję z tłoczywem, zaś rozpuszczalność tłoczywa w ksylenie jest pomijalna.

Zatem istota sposobu przetwarzania fenolowych tworzyw sztucznych i ich kompozycji, zwłaszcza tłoczyw wtryskowych elektroizolacyjnych na elementy izolacyjne osprzętu elektrycznego polega na tym, że do tłoczyw fenolowych w szczególności trudno przetwarzalnych lub ich kompozycji dodaje się niewielką ilość, korzystnie 2 do 3% ksylenu, a następnie całość dokładnie miesza, wprowadza do komory zasypowej wtryskarki i przetwarza znanym sposobem. Do przetwarzania używa się tłoczywa lub kompozycji w proszku albo granulkach. Tłoczywo albo kompozycję miesza się z ksylenem przed wprowadzeniem do wtryskarki, ewentualnie w komorze wtryskarki. Z grupy rozpuszczalników aromatycznych jak benzen, toluen, ksylen, etolobenzen, izopropylobenzen, butanol tylko ksylen daje efekt obniżenia reaktywności i podwyższenia płynności tłoczyw fenolowych trudno przetwarzalnych lub w ogóle nie przetwarzalnych metodą wtryskową.

Fakt powyższy należy przypisać fizykochemicznemu działaniu ksylenu, zbliżonemu do oddziaływania plastyfikatorów zawiasowych. Ksylen ze względu na swoją budowę zajmuje szczególne miejsce pomiędzy łańcuchami żywicy, izolując je od siebie i uniemożliwiając szybką reakcję sieciowania tłoczywa. Dzieje się to w temperaturze $90 \div 100^{\circ}\text{C}$, gdy ruchliwość łańcuchów jest ograniczona, w wyższej temperaturze ruchliwość łańcuchów rośnie i działanie plastyfikujące i blokujące szybkość reakcji przestaje mieć miejsce. Tak tłumaczonego oddziaływania ksylenu na tłoczywo fenolowe i jego kompozycje nie można było przewidzieć, ponieważ ksylen nie daje typowej reakcji chemicznej. Efekt działania ksylenu na poprawę płynności tłoczywa fenolowego został stwierdzony zupełnie przypadkowo. Stosując ksylen jako rozcieńczalnik do żywicy epoksydowonowolakowej, która jest składnikiem impregnującym kompozycji tłoczywa fenolowego, nieoczekiwanie stwierdzono, że ksylen przedłuża stan plastyczności kompozycji. W związku z tym postanowiono sprawdzić czy podobnie działa ksylen na czyste tłoczywo fenolowe. Efekt przedłużenia czasu plastyczności okazał się identyczny jak dla kompozycji.

Zawartość urotropiny jako aminy w tłoczywie fenolowym powoduje utwardzanie tłoczywa epoksydowego, utrudniające przetwarzanie kompozycji tłoczywa fenolowego z epoksydowym. Przez dodanie niewielkiej ilości ksylenu reaktywność tłoczywa fenolowego została nieoczekiwanie ograniczona, dzięki czemu uzyskano możliwość regulacji stosunku części wagowych tłoczywa fenolowego do części wagowych tłoczywa epoksydowego, a więc i poprawę własności dielektrycznych mieszanek. Wraz ze zmianą tego stosunku, zmianie ulega również ilość dodawanego ksylenu.

Zaletą opisanego sposobu postępowania jest możliwość praktycznego wykorzystania tłoczyw fenolowych i ich kompozycji o niskiej płynności, które przy konwencjonalnym sposobie przetwarzania uznane zostałyby jako materiał złomowy. Uzyskuje się w ten sposób znaczne rozszerzenie zastosowania tłoczyw fenolowych na wysoko — napięciowe elementy izolacyjne, gdyż wypraski otrzymywane z tłoczyw o niskiej płynności mają lepsze własności izolacyjne, to znaczy mają większą wytrzymałość dielektryczną i wyższą rezystancję izolacji. Dodatkową korzyścią jest zwiększenie trwałości ślimaków, które ulegały szybkiemu niszczeniu przy utwardzaniu tłoczywa w cylindrach. Z kolei uniknięcie utwardzania tłoczywa w cylindrach prowadzi do lepszego wykorzystania wtryskarek, gdyż unika się zbędnego ich zatrzymywania dla czyszczenia cylindrów i ślimaków.

Powyższy przykład objaśnia sposób przetwarzania tłoczywa fenolowego według wynalazku.

Przykład I. Do 96% części wagowych tłoczywa fenolowego w proszku o płynności 16–18, określonej metodą spirali wsypywanych do mieszalnika mechanicznego dodaje się 4% części wagowych ksylenu i dokładnie miesza. Powstałą mieszaninę wprowadza się do komory zasypowej wtryskarki, gdzie podgrzewa się ją, przy czym temperatura zależy od strefy cylindra. We wstępnej strefie temperatura wynosi $50 \div 60^{\circ}\text{C}$, w strefie środkowej $70 \div 85^{\circ}\text{C}$, a w strefie wtrysku $100 \div 110^{\circ}\text{C}$. Częściowo uplastycznione tłoczywo przemieszcza się w cylindrze za pomocą ślimaka. Uplastycznione tłoczywo przez ustnik pod ciśnieniem 147 MPa wtryskuje się do formy, którą podgrzewa się do temperatury 160°C . Przed wtrysnięciem tłoczywa, w formie umieszcza się elementy metalowe, które wprasowuje się w wypraskę izolacyjną. W formie tłoczywo utwardza się przez 90 sekund, natomiast łączny czas przetwarzania nie przekracza 3 minut. Otrzymane z wtrysku wypraski poddaje się operacji usunięcia nadlewków, a następnie gotowe przekazuje się do montażu urządzeń elektrycznych.

Przykład II. Do mieszalnika wsypuje się 82% części wagowych tłoczywa fenolowego o płynności $19 \div 22$, określonej metodą spirali, 10% części wagowych tłoczywa epoksydowego, 4% części wagowych żywicy epoksydowo-nowolakowej i 4% części wagowych ksylenu, w którym rozpuszcza się żywicę epoksydowo-nowolakową. Te komponenty dokładnie miesza się, wprowadza do komory zasypowej wtryskarki, skąd w postaci mieszanek podaje się je do cylindra wtryskarki. Kompozycję tę przetwarza się podobnie jak tłoczywo fenolowe z tym, że w strefie wstępnej kompozycję podgrzewa się do temperatury $60 \div 70^{\circ}\text{C}$ w strefie środkowej $75 \div 90^{\circ}\text{C}$, a w strefie wtrysku $100 \div 110^{\circ}\text{C}$. Pozostałe parametry przetwarzania są identyczne jak dla tłoczywa fenolowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania fenolowych tworzyw sztucznych, zwłaszcza tłoczyw wtryskowych elektroizolacyjnych, polegających na ogrzewaniu tłoczywa w komorze wtryskarki do temperatury $50 \div 60^{\circ}\text{C}$ w strefie wstępnej, do temperatury $100 \div 110^{\circ}\text{C}$ w strefie wtrysku a następnie wtrysnięciu tłoczywa do formy ogrzanej do temperatury $155 \div 165^{\circ}\text{C}$ i utwardzeniu w czasie $90 \div 120$ sekund, **znamienny tym**, że do tworzywa fenolowego, w szczególności trudno przetwarzalnego, wprowadzanego do wtryskarki dodaje się niewielką ilość, korzystnie 2 do 3% ksylenu, a następnie całość miesza się.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wtryskarki wprowadza się tłoczywo fenolowe w proszku z dodatkiem ksylenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wtryskarki wprowadza się tłoczywo fenolowe w granulach z dodatkiem ksylenu.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że tłoczywo miesza się z ksylenem przed wprowadzeniem do wtryskarki.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że tłoczywo miesza się z ksylenem w komorze wtryskarki.

6. Sposób przetwarzania kompozycji fenolowych tworzyw sztucznych, zwłaszcza kompozycji tłoczyw wtryskowych elektroizolacyjnych, polegający na ogrzewaniu kompozycji w komorze wtryskarki od temperatury $60 \div 70^{\circ}\text{C}$ w strefie wstępnej, do temperatury $100 \div 110^{\circ}\text{C}$ w strefie wtrysku, a następnie wtrysnięciu tłoczywa do formy ogrzanej do temperatury $155 \div 165^{\circ}\text{C}$ i utwardzenia w czasie $90 \div 120$ sekund, **znamienny tym**, że do kompozycji, wprowadzanej do wtryskarki a składającej się w przeważającej mierze z tłoczywa fenolowego, w szczególności trudno przetwarzalnego oraz z tłoczywa epoksydowego i żywicy epoksydowo-nowolakowej dodaje się niewielką korzystnie 2 do 3% ksylenu, a następnie całość miesza się.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że do wtryskarki wprowadza się sproszkowaną kompozycję tłoczywa fenolowego z dodatkiem ksylenu.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że do wtryskarki wprowadza się kompozycję tłoczywa fenolowego w granulkach z dodatkiem ksylenu.

9. Sposób według zastrz. 6 albo 7 albo 8, **znamienny tym**, że kompozycję tłoczywa fenolowego miesza się z ksylenem za pomocą mieszalnika przed wprowadzeniem do wtryskarki.

10. Sposób według zastrz. 6 albo 7, albo 8, **znamienny tym**, że kompozycję tłoczywa fenolowego miesza się z ksylenem w komorze zasypowej wtryskarki.