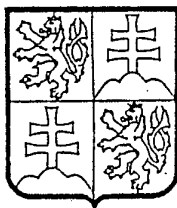


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 957

(21) Číslo přihlášky : 5869-89.M

(22) Přihlášeno : 17 10 89

(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 13 12 90

(47) Uděleno : 22 01 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :

H 01 B 3/52

B 32 B 23/08

(73) Majitel patentu : VÝZKUMNÝ ÚSTAV KÁBLOV A IZOLANTOV š.p.,
BRATISLAVA

(72) Původce vynálezu : VASILJEV ROMAN RNDr.,
KOVÁČIKOVÁ MAGDALÉNA ing.,
MACHALÍKOVÁ ELENA, BRATISLAVA

(54) Název vynálezu : Samozhášavý prepreg a způsob jeho výroby

(57) Anotace :

Riešenie je využiteľné najmä v elektrotechnickom priemysle, výhodne na výrobu laminátov s vysokým stupňom odolnosti voči ohňu (V-0). Vyvinul sa samozhášavý prepreg, obsahujúci 1 až 35 hmotnostných percent sušiny predimpregnačnej živice fenolalkoholového alebo metylolmelaminového typu, modifikovanej nízkomolekulovými organickými alebo anorganickými retardérmi horenia, rozpustnými a disociovateľnými vo vode a miešateľnými s alifatickými alkoholmi. Podstatou riešenia je, že papierová výstuž sa predimpregnuje na 1 až 35 hmotnostných percent sušiny spojiva vodnoalkoholickým roztokom predimpregnačnej živice, do ktorej je prímiešaných 1 až 50 hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov sušiny nízkomolekulového organického alebo anorganického retardéru obsahujúceho niektorú zložku zo skupiny halogén, dusík, fosfor, bór, zinok, horčík. Retardér sa do živice pridá vo forme vodného roztoku. Samozhášavé prepregy slúžiace na výrobu laminátov zlepšujú ich ohňovzdornosť bez zvyšovania materiálových nákladov.

Vynález sa týka samozhášavého prepregu všeobecného alebo elektrotechnického typu vhodného najmä pre výrobu laminátov pre plošné spoje.

Účelom vynálezu je získať vrstvený materiál s vysokou samozhášavosťou jednoduchým a ekonomicky výhodným spôsobom.

Pri výrobe samozhášavých prepregov z tvrdených nízkonasiakavých papierov sa papier pred impregnáciou termoreaktívnymi živcami obsahujúcimi retardéry horenia najprv nechá nasiaknuť vodnoalkoholickým roztokom metylolfenolových alebo metylolaminových živíc. Nasiakavosť organickej výstuže sa zmenší v dôsledku interakcie hydroxylových skupín celulózy s metylolovými skupinami uvedených živíc.

Na získanie laminátov s výbornou odolnosťou proti ohňu je potrebné aditivovať alebo modifikovať termoreaktívne živice používané v druhom stupni impregnácie veľkým množstvom retardérov horenia prevážne na báze aromatických zlúčenín obsahujúcich prvky dusík, fosfor, antimón, halogény a pod., ktoré sú v porovnaní so základnou živcou drahšie a tým zvyšujú cenu finálneho výrobku. V niektorých prípadoch môžu tieto aditíva zhoršovať mechanické vlastnosti laminátu.

Opísané nevýhody doterajšieho stavu odstraňuje riešenie podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že samozhášavý prepreg je vytvorený z papiera impregnovaného na 1 až 35 hmot. % sušiny spojiva predimpregnačnou živcou fenolalkoholového a/alebo metylolmelaminového typu s podielom 1 až 50 hmot. dielov retardéru horenia. Tento je vybraný zo skupiny organických a/alebo anorganických zlúčenín obsahujúcich niektorý z prvkov typu dusík, fosfor, bór, zinok, horčík, halogény, rozpustných a disociovateľných vo vode a dobre miešateľných s alkoholmi. Praktický spôsob prípravy tohto samozhášavého prepregu spočíva v tom, že papierová výstuž sa predimpregnuje vodnoalkoholickým roztokom živice fenolalkoholov s molekulovou hmotnosťou 124 až 233 a/alebo metylolmelaminov s molekulovou hmotnosťou 156 až 306, do tohto roztoku sa pridá tiež 1 až 50 hmot. % retardéru horenia, ktorý pozostáva z organických a/alebo anorganických zlúčenín prvkov typu dusík, fosfor, bór, zinok, horčík, halogény, dobre rozpustných a disociovateľných vo vode a miešateľných s alifatickými alkoholmi. Výhodné je použitie zlúčenín s malou molekulovou hmotnosťou, u ktorých na dosiahnutie vysokého samozhášavého účinku postačuje už prídavok 1 až 15 hmot. dielov. Uvedené zlúčeniny majú schopnosť lepšie difundovať do vláknitej štruktúry papiera, čo znižuje jeho horľavosť. Na retardéry sa využijú napríklad tetraboritán sodný, kyselina boritá, hydrofosforečnan amónny, všetky soli halogénovodíkových kyselín s amoniakom alebo alkalickými hydroxidmi, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, alebo organické zlúčeniny ako tetraetylamiómbromid, bis(beta-chloroetyl)vinylfosfonát, a tiež vhodná kombinácia týchto zlúčenín. Retardéry sa rozpustia vo vode a pridajú k vodnoalkoholickému roztoku predimpregnačnej živice. Koncentrácia živice sa upraví na potrebnú viskozitu alkoholmi, ketónmi, vodou alebo ich zmesou. Niektoré retardéry, napr. síran amónny, v alkoholoch kryštalizujú, preto je treba použiť vodný roztok tohto retardéra a napúšťať už vysušený, metylolfenolmi alebo metylolaminom predimpregnovaný papier. Predimpregnovaný papier sa upraví na nános vysušeného spojiva 1 až 35 hmot. % prechodom cez vysúšací kanál pri teplote 80 až 160 °C, kde sa rozpúšťadlá a voda odparia. Takýto retardovaný papier sa ďalej použije na výrobu vysoko ohňovzdorných vrstvených materiálov a plátovaných laminátov.

Výhodou samozhášavého prepregu podľa tohto vynálezu je, že vykazuje dobrú odolnosť proti ohňu a laminát vyrobený z takýchto prepregov má odolnosť proti ohňu triedy V-0. Použitie retardéry sú ľahko spracovateľné, dostupné za ekonomicky výhodných podmienok a ich spotreba je nízka, resp. znižujú spotrebu iných retardérov.

Podstata riešenia je v ďalšom dokumentovaná piatimi príkladmi konkrétnych vyhotovení podľa vynálezu a vlastnosti samozhášavého prepregu sú uvedené v troch tabuľkách.

Príklad 1

Vzorky, vlastnosti ktorých uvádza tabuľka č. 1 sa pripravujú nasledovným postupom:

Elektroizolačný biely papier plošnej hmotnosti 80 g/m^2 , savosti pozdĺžne 50 mm, priečne 40 mm/10 min podľa Klemma sa predimpregnuje roztokom predimpregnačnej živice metylolfenolového typu, ktorá sa pripraví kondenzáciou fenolu a formaldehydu, napr. v molárnom pomere 1 : 1,5, v prítomnosti 0,02 mólu MgO , pri teplote 80°C na index lomu pri 20°C 1,48, do ktorej sa pridá 6,25 dsž príslušného anorganického, resp. organického (tetraetylamoniumbromid) retardéru, rozpustného vo vode. Roztok sa s vodou a etanolom alebo metanolom nariedi tak, aby papier po následnom vysušení a predtvrdení živice pri 100 až 120°C mal ca $22,5 \pm 2,5\%$ nános sušiny predimpregnačnej zmesi.

Papier sa ďalej naimpregnuje roztokom živice, ktorá sa pripraví podľa autorského osvedčenia č. 216 853 a ktorá obsahuje 20,4 % difenylkrezylfosfátu, 13,6 % pentabromdifenyléteru a do ktorej sa na zosilnenie samozhášavého účinku pridá synergicky pôsobiaci Sb_2O_3 v množstve 12,5 % na pridané množstvo pentabromdifenyléteru tak, aby po vysušení a predtvrdení pri cca 150°C obsahoval ca 50 až 52 % vysušeného spojiva. Čas a teplota predtvrdenia živice na papieri sa nastaví tak, aby jej vytekanie z lisovacej dosky počas lisovania pri teplote 155°C a tlaku 5 MPa bolo ca 1 až 3 %.

Krycie listy sa pripravujú nasledovným postupom: elektroizolačný biely papier plošnej hmotnosti 80 g/m^2 , savosti pozdĺžne 50 mm, priečne 40 mm/10 min podľa Klemma sa predimpregnuje roztokom predimpregnačnej živice, ktorá sa pripraví kondenzáciou fenolu a formaldehydu, napr. v molárnom pomere 1 : 1,5, v prítomnosti 0,02 mólu MgO , pri teplote 80°C na index lomu pri 20°C 1,48. Roztok sa s vodou, etanolom alebo metanolom nariedi tak, aby papier po následnom vysušení a predtvrdení živice pri 100 až 120°C mal ca $22,5 \pm 2,5\%$ nános sušiny živice.

Papier sa ďalej naimpregnuje roztokom olejom modifikovaného rezolu, ktorý sa pripraví podľa autorského osvedčenia č. 240 490 a ktorý neobsahuje žiadny retardér tak, aby po vysušení a predtvrdení pri cca 150°C obsahoval ca 50 až 52 % obsah spojiva. Čas a teplota predtvrdenia živice na papieri sa nastaví tak, aby jej vytekanie zo skúšobnej dosky počas lisovania pri 155°C a tlaku 5 MPa bolo ca 1 až 3 %.

Na vylisovanie vzoriek hrúbky 1,5 mm sa použije 10 listov papiera pripravených s retardérom a jeden krycí list z každej strany. Vzorky sa lisujú 2 hodiny.

Niektoré z týchto laminátov, ak sa pripravujú plátované medenou fóliou sa môžu použiť pre výrobu plošných spojov, napr. tie, u ktorých sa na predimpregnáciu použili NH_4Br , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Na rozdiel od vzorky, kde sa nepoužil do predimpregnačnej živice žiaden retardér (označenie vzorky D) majú vynikajúcu samozhášavosť - trieda V-0 podľa metódy B ČSN 346510 čl. 2.22, resp. UL-94.

Príklad 2

Elektrotechnický biely papier sa predimpregnuje roztokom predimpregnačnej živice metylolfenolového typu, ktorá sa získa ako v príklade 1, do ktorej sa pridá retardér (bromid amónny, bromid draselný, chlorid amónny) v množstve 12,5 dsž a bis(betachlóretyl)vinylfosfonát v množstve 37,5 dsž.

Na prípravu vzoriek, ktoré obsahujú KBr , resp. NH_4Cl sa použil papier hmotnosti 100 g/m^2 so savosťou 70 mm pozdĺž i naprieč za 10 min podľa Klemma. Na prípravu ďalších dvoch vzoriek sa použil papier ako v príklade 1.

Postup prípravy je zhodný s postupom uvedeným v príklade 1 s tým rozdielom, že impregnačná živica podľa autorského osvedčenia č. 216 853 obsahuje 13,8 % difenylkrezylfosfátu, 24,2 % pentabromdifenyléteru a Sb_2O_3 v množstve 25 % z pridaného množstva pentabromdifenyléteru a na prípravu 1,5 mm hrubých vzoriek na báze papiera plošnej hmotnosti 100 g/m^2 sa použije 8 listov z tohto papiera a dva krycie listy ako v príklade 1.

Samozhášavosť pripravených laminátov a niektoré ich ďalšie vlastnosti sú uvedené v tabuľke 2.

Okrem laminátu, ktorý v predimpregnačnej živici neobsahuje žiadny retardér, všetky možno zaradiť do triedy samozhášavosti V-0.

Príklad 3

Elektroizolačný biely papier plošnej hmotnosti 100 g/m^2 sa predimpregnuje predimpregnačnou živicom, ktorá sa získa ako v príklade 1 a do ktorej sa pridá NH_4Br v množstve 6,25 dsž. Postup prípravy vzorky je zhodný s postupom uvedeným v príklade 1 s tým rozdielom, že impregnačná živica podľa autorského osvedčenia č. 216 853 obsahuje 26,5 % pentabromdifenyléteru a 13,3 % difenylkrezylfosfátu.

Na prípravu laminátu hrúbky 1,5 mm sa použije 8 listov naimpregnovaného papiera a dva krycie listy.

Na porovnanie sa pripravil laminát, u ktorého sa NH_4Br nepoužil. Samozhášavosť laminátov a niektoré ich ďalšie vlastnosti sú uvedené v tabuľke 3. Oba lamináty sú v zmysle ČSN 346510 samozhášavé, laminát, ktorý v predimpregnačnej živici obsahuje prídavok NH_4Br sa oproti porovnanému laminátu vyznačuje lepšou samozhášavosťou.

Príklad 4

Elektroizolačný biely papier plošnej hmotnosti 80 g/m^2 savosti ako v príklade 1, sa predimpregnuje predimpregnačnou živicom, ktorá sa získa ako v príklade 1 a do ktorej sa pridá NH_4Br v množstve 12,5 dsž.

Postup prípravy vzorky je zhodný s postupom prípravy uvedeným v príklade 1 s tým rozdielom, že impregnačná živica podľa autorského osvedčenia č. 216 853 obsahuje 13,3 % difenylkrezylfosfátu a 26,5 % zmesného retardéru horenia (pentabromdifenyléter, alifatický fosfát, aromatický fosfát) s obsahom brómu 42 % a obsahom fosforu 3,6 %.

Na porovnanie sa pripravil laminát, pri príprave ktorého sa NH_4Br do predimpregnácie nepoužil.

Samozhášavosť laminátu s NH_4Br podľa ČSN 346510 čl. 2.22, metóda B je triedy V-0 (celkový čas horenia 30 s) porovnávacieho bez NH_4Br 80-280 s.

Príklad 5

Vysokosavý dielektrický sulfátový papier plošnej hmotnosti 55 g/m^2 sa predimpregnuje vodno-liehovým roztokom fenolalkoholu s molekulovou hmotnosťou 200 s prídavkom 31 hmot. dielov bromidu amónneho na sušinu fenoalkoholu. Papier sa vysušuje pri teplote 90 až 100°C na nános 33 %. Takto predimpregnovaný vysušený papier v plameni uhoľnatie a zhasína okamžite po oddialení plameňa.

Predimpregnovaný samozhášavý papier sa v druhom stupni impregnuje krezolformaldehydovou živicom bez retardérov horenia tak, aby celkový nános fenolalkoholu + živice bol po vysušení pri 90 až 115°C 110 %.

Lamináty sa lisovali 90 minút pri tlaku 7 MPa a 145°C . Získaný tvrdý papier hrúbky 1,5 mm mal samozhášavosť pri vertikálnej skúške horenia stupňa V-1 (celkový čas horenia 70 s) a u laminátu hrúbky 3 mm bol stupeň samozhášavosti V-0 (celkový čas horenia 7 s).

Ak sa použije papier predimpregnovaný fenolalkoholom bez NH_4Br , materiál je horľavý nielen pri vertikálnej, ale aj pri horizontálnej skúške horľavosti.

Nasiakavosť vzorky vo vode pri hrúbke 1,5 mm po 24 hodinách je 85 mg a pri hrúbke 3 mm je 105 mg. Pevnosť v ohybe laminátu je minimálne 110 MPa.

Tvrdený papier má vysoké hodnoty stratového činiteľa a permitivity, preto nie je vhodný ako elektroizolant.

Tabuľka 1

Vlastnosť	Retardér v predimpregnačnej živici						
	0	NH ₄ Br	- NH ₄ Cl -	NH ₄ H ₂ PO ₄ -	NaH ₂ PO ₂	TEABr	Na ₂ B ₄ O ₇
Horľavosť podľa ČSN 346510 čl. 2.22, metóda B							
Celkový čas horenia, s	266	26	86	32	150	120	45
Trieda horľavosti	nevyhovuje	V-0	V-1	V-0	V-1	V-1	V-0
Permitivita pri 1 MHz, A	4,61	5,1	5,23	4,82	4,96	4,70	4,38
Stratový činiteľ tg δ pri 1 MHz, A	0,042	0,07	0,08	0,054	0,082	0,049	0,06
Nasiakavosť po 24 h v 23°C vode mg	40	39	54	39	72	30	43
Strihateľnosť podľa ČSN 346510							
stupeň I. smer	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
II. smer	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0
Obsah spojiva v lamináte %	50,1	48	53	53,2	52	49,4	54

A = po uložení 96 hodín pri 40 °C a 96 % vlhkosti

TEABr = tetraetylámóniumbromid

Tabuľka 2

Vlastnosť	Retardér v predimpregnácii				
	0	NH ₄ Br	KBr	NH ₄ Cl	FBB
Horľavosť podľa ČSN 346510 čl. 2.22, metóda B					
Celkový čas horenia, s	238	32	31	26	46
Trieda horľavosti	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
Permitivita pri 1 MHz, A	4,73	5,0	4,7	4,74	5,0
Stratový činiteľ tg δ pri 1 MHz, A	0,035	0,08	0,07	0,084	0,056
Nasiakavosť po 24 h v 23°C vode mg	35	50	47	40	32
Strihateľnosť podľa ČSN 346510					
stupeň I. smer	0,7	0,75	0,6	1,0	1,0
II. smer	1,0	1,1	0,8	1,0	-
Obsah spojiva v lamináte, %	52	51,1	54,8	53,7	52,0

A = po uložení 96 hodín pri 40 °C a 96 % vlhkosti

FBB = bis(betachlóretyl)vinylfosfonát

Tabuľka 3

Vlastnosť	Retardér v predimpregnácii	
	O	NH ₄ Br
Horľavosť podľa ČSN 346510 čl. 2.22, metóda B		
Celkový čas horenia, s	193	51
Trieda horľavosti	V-1	V-1
Permitivita pri 1 MHz, A	4,8	4,3
Stratový činiteľ tg δ pri 1 MHz, A	0,037	0,050
Nasiakavosť po 24 h v 23°C vode mg	41	36
Strihateľnosť podľa ČSN 346510		
stupeň I. smer	1,1	1,0
II. smer	1,1	1,0
Obsah spojiva v lamináte, %	48,5	48,5

A = po uložení 96 hodín pri 40 °C a 96 % vlhkosti

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Samozhášavý prepreg všeobecného a elektrotechnického typu, vhodný najmä na výrobu laminátov pre plošné spoje, vyznačujúci sa tým, že pozostáva z papierovej výstuže naimpregnovanej na 1 až 35 hmot. % sušiny spojiva predimpregnačnou živicom fenolalkoholového typu s molekulovou hmotnosťou 124 až 233 a/alebo metylolmelamínového typu s molekulovou hmotnosťou 156 až 306 s podielom 1 až 50 hmot. % retardéru horenia zo skupiny organických a/alebo anorganických zlúčenín prvkov zo skupiny halogény, dusík, fosfor, bór, zinok, horčík rozpustných a disociovateľných vo vode a miešateľných s alifatickými alkoholmi.
2. Spôsob výroby samozhášavého prepregu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že anorganické a/alebo organické zlúčeniny obsahujúce ako retardér horenia niektorý zo skupiny prvkov dusík, fosfor, bór, zinok, horčík, halogény sa rozpustia vo vode, potom sa pridajú do predimpregnačnej živice na báze metylolfenolov a/alebo metylolmelamínov, ktorou sa predimpregnuje papierová výstuž a po predimpregnovaní sa vysuší na nános 1 až 35 hmot. % sušiny spojiva.