

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 67045

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.I.1969 (P 131 150)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 28.II.1973

Kl. 39b⁷,1/32

MKP C08j 1/32

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Wyderka, Franciszek Kubala, Lucjan Domagała, Stanisław Brzezinka, Jan Pielichowski, Tadeusz Śnieżek, Kazimierz Frączek

Właściciel patentu: Gliwickie Zakłady Tworzyw Sztucznych, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania fenolowych tworzyw warstwowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tworzyw warstwowych, zwłaszcza prasowanych, zwijano-prasowanych i zwijanych w postaci płyt, rur, prętów lub innych wyprasek przez utwardzenie w podwyższonej temperaturze nośników organicznych lub nieorganicznych nasączonych modyfikowanymi żywicami fenolowymi.

Otrzymywanie tworzyw warstwowych polega na nasyceniu nośnika (papier, tkanina bawełniana, nośnik szklany, azbestowy itp.) alkoholowym lub aldehydowo-wodnym roztworem żywicy fenolowej, suszeniu nasyczonego nośnika oraz utwardzeniu go w podwyższonej temperaturze w odpowiednich formach, między metalowymi płytami lub w postaci nawiniętej na metalowych rdzeniach.

Proces utwardzania wyrobów prasowanych i zwijano-prasowanych, w odróżnieniu do zwijanych, odbywa się pod ciśnieniem. Jako składnika żywicznego w fenolowych tworzywach warstwowych używa się żywice fenolowe modyfikowane (produkty kondensacji formaldehydu z fenolem lub/i jego homologami) oraz modyfikowane. Modyfikacja żywic ma na celu wybiórcze polepszenie niektórych własności finalnych wyrobów, np. dielektrycznych, termicznych lub podatności na obróbkę mechaniczną. Z często stosowanych środków modyfikujących wymienić należy oleje schnące, wysokoprężne estry, żywice epoksydowe. Modyfikację przeprowadza się z reguły w fazie syntezy żywicy, co niejednokrotnie komplikuje proces i zwiększa koszt wytwarzania.

2

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przez dodanie do roztworu żywicy fenolowej, bezpośrednio przed nasyceniem nośników, żywicy toluenowo-formaldehidowej uzyskuje się modyfikację żywicy fenolowej, dzięki której następuje polepszenie własności finalnych wyrobów warstwowych, zwłaszcza własności dielektrycznych, podatności na wykrawanie oraz zmniejszenie chłonności wody.

Użyta żywica toluenowo-formaldehidowa stanowi produkt kondensacji toluenu z formaldehydem i jest mieszaniną małych cząsteczkowych (stopień polikondensacji $n = 1$ do 8) polieterów typu:



poliacetali typu:



i poliarylometylenów typu:



z niewielką zawartością (2 do 4%) połączeń z grupą metylową. Żywica toluenowo-formaldehidowa otrzymywana jest przez kondensację około 1 do 2 moli toluenu na 1 mol formaldehydu w obecności kwasu siarkowego o stężeniu 45 do 55%, w temperaturze około 100°C, po czym rozdziela się roztwór żywicy w toluenie neutralizując go roztworem alkalicznym i wydzie-la żywicę przez destylację rozpuszczalnika.

Roztwór impregacyjny modyfikowanej żywicy fenolowej stosowany w sposób według wynalazku sporządza się przez zmieszanie alkoholowego roztworu żywicy fenolowej typu rezolowego otrzymanej przez kondensację fenoli (fenolu, trójkrezolu lub ich mieszaniny) z formaldehydem w środowisku alkalicznym przy nadmiarze formaldehydu, z żywicą toluenowo-formaldehadową w takim stosunku wagowym wyrażonym w odniesieniu do części stałych tych żywic, aby na 100 części żywicy fenolowej przypadało 1 do 60 części, najkorzystniej 15 części, żywicy toluenowo-formaldehadowej.

Sporządzony roztwór, zwany dalej roztworem M, rozcieńcza się alkoholem etylowym, jeśli wymagają tego warunki impregnacji nośnika. Roztworem M nasycą się nośniki do odpowiedniej zawartości żywicy, a następnie suszy je do odpowiedniej zawartości części lotnych. Otrzymane półwyroby utwardza się w podwyższonej temperaturze w formach lub na rdzeniach metalowych znanymi metodami, właściwymi dla otrzymywania wyrobów warstwowych.

Przykład I. 8 arkuszy chłonnego papieru elektroizolacyjnego o gramaturze 60 G/m² nasyczonego roztworem M do zawartości żywicy 58% i wysuszonego do zawartości części lotnych 7%, sprasowuje się między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 80 kG/cm² i utwardza w temperaturze 155°C przez 50 minut. Otrzymany laminat grubości 0,8 mm odpowiada wymaganiom PN-62/E-29050 dla rodzaju PFR, jak również wymaganiom DIN 7735 dla typu Hp 2062.8 i Hp 2063. Porównanie niektórych własności laminatu otrzymanego sposobem według wynalazku i laminatu na żywicy fenolowej niemodyfikowanej przedstawia się następująco:

Własności	Metody badań	Wyniki badań		
		A	B	C
Chłonność wody w mg	PN-59 C-89032	34	120	45
Elektryczna oporność powierzchniowa właściwa w om x cm/cm	PN-61 E-04405			
— po przygotowaniu „a”		3·10 ¹³	8,5·10 ¹²	1·10 ¹³
— po przygotowaniu „b”		3·10 ¹³	5·10 ⁹	3·10 ¹²
— po przygotowaniu „c”		1·10 ¹²	3·10 ⁸	1·10 ¹¹
Współczynnik stratności dielektrycznej przy 10 ⁶ Hz	PN-61 E-04403			
— po przygotowaniu „a”		0,0255	0,0275	0,0226
— po przygotowaniu „b”		0,0285	0,1	0,033
— po przygotowaniu „c”		0,0271	0,1	0,038

Dane z kolumny A odnoszą się do laminatu otrzymanego sposobem według wynalazku, natomiast dane z kolumny B do laminatu otrzymanego przy użyciu niemodyfikowanej żywicy fenolowej i C do laminatu otrzymanego przy użyciu żywicy fenolowej modyfikowanej wysokowrzącymi estrami, na przykład ftalanem dwuetylu.

Przykład II. 28 arkuszy papieru siarczanowego o gramaturze 80 G/cm² nasyczonego roztworem M do za-

wartości żywicy 50% i wysuszonego do zawartości części lotnych 7% sprasowuje się w warunkach opisanych w przykładzie I. Otrzymany laminat grubości 3 mm odpowiada wymaganiom PN-62/E-29050 dla rodzajów PFE-1 i PFE-2.

Przykład III. 5 arkuszy tkaniny ze szkła bezalkalicznego o gramaturze 130 G/m² nasyczonej roztworem M do zawartości żywicy 36% i wysuszonej do zawartości części lotnych 5% sprasowuje się w warunkach opisanych w przykładzie I. Otrzymany laminat grubości 0,6 mm odpowiada wymaganiom PN-64/E-29052.

Przykład IV. 30 arkuszy tkaniny bawełnianej o gramaturze 203 G/m² nasyczonej roztworem M do zawartości żywicy 52% i wysuszonej do zawartości części lotnych 6% sprasowuje się w warunkach opisanych w przykładzie I. Otrzymany laminat grubości 10 mm odpowiada wymaganiom PN-63/E-29051 dla rodzajów TFE-1, TFE-2, TFE-3, TFK-1.

Przykład V. 5 arkuszy papieru siarczanowego o gramaturze 150 G/m² nasyczonego roztworem M do zawartości żywicy 32% i wysuszonego do zawartości części lotnych 7% obłożono z jednej strony papierem ochronnym, dekoracyjnym i pokryciowym a z drugiej papierem wyrównawczym, sprasowuje się między blachami przekładkowymi pod ciśnieniem 100 kG/cm² i utwardza w temperaturze 143°C przez 45 minut. Papiery: ochronny, dekoracyjny, pokryciowy i wyrównawczy, nasyczone są żywicą melaminową. Otrzymany laminat dekoracyjny posiada grubość 1,5 mm.

Przykład VI. Tkaninę ze szkła bezalkalicznego o gramaturze 130 G/m² nasyczoną roztworem M do zawartości żywicy 40% i wysuszoną do zawartości części lotnych 5% nawija się ściśle na rdzeń metalowy średnicy

100 mm pomiędzy dwoma ogrzany do 150°C wałkami, wywierając trzecim wałkiem dociskowym nacisk 3 kG/cm długości, do uzyskania zwijki o średnicy zewnętrznej 106 mm. Zwijkę utwardza się następnie w piecu z obiegiem powietrza w temperaturze 130°C przez 3 godziny. Utwardzoną zwijkę ściąga się z rdzenia metalowego i poddaje obróbce końcowej, polegającej na obcięciu obrzeży i powierzchniowym lakierowaniu. Uzyskany wyrób odznacza się dobrymi własnościami

mechanicznymi i dielektrycznymi. Zamiast tkaniny szklanej można zastosować inne nośniki.

Przykład VII. Z 57,5 g tkaniny bawełnianej o gramaturze 105 G/m², szerokości 305 mm i pozostałych własnościach jak w przykładzie III, formuje się ściśłą zwijkę w postaci pręta, sprasowuje w dwudzielnej formie metalowej pod ciśnieniem 150 kG/cm² i utwardza w temperaturze 155°C przez 50 minut. Otrzymany pręt średnicy 8 mm odznacza się dobrymi własnościami mechanicznymi i dielektrycznymi. Zamiast tkaniny bawełnianej można zastosować też inne nośniki.

Przykład VIII. Z 147 g tkaniny bawełnianej o szerokości 610 mm i pozostałych własnościach jak w przykładzie III, formuje się zwijkę na pręcie metalowym, sprasowuje zwijkę razem z rdzeniem w dwudzielnej formie metalowej w sposób i w warunkach podanych w przykładzie VII. Utwardzoną zwijkę ściąga się z rdzenia. Uzyskana rurka o średnicy wewnętrznej 10 mm i

zewnętrznej 18 mm odznacza się dobrymi własnościami mechanicznymi i dielektrycznymi. Zamiast tkaniny bawełnianej można zastosować inne nośniki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania fenolowych tworzyw warstwowych, przede wszystkim prasowanych, zwijano-prasowanych i zwijanych, przez utwardzenie w podwyższonej temperaturze nasyconych modyfikowaną żywicą fenolową nośników organicznych lub nieorganicznych, **znamienny tym**, że jako żywicę stosuje się mieszaninę żywicy fenolowej i tolueno-formaldehdowej, przy czym w mieszaninie na 100 części wagowych żywicy fenolowej przypada 1 do 60 części, najkorzystniej 15 części żywicy toluenowo-formaldehdowej w odniesieniu do części stałych tych żywic.