



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

213 502

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Přihlášeno 23 01 80
(21) / FV 462-80/

(51) Int. Cl.³ H 01 B 3/00
B 32 B 17/10

(40) Zveřejněno 29 05 81
(45) Vydáno 01 03 84

(75)

Autor vynálezu

KOVÁČIKOVÁ MAGDALENA ing., Bratislava

(54)

Samozhášavý elektroizolačný prepreg

Vynález sa týka výroby vrstvených elektroizolačných materiálov na báze sklenených tkanín a epoxidových živíc.

Rieši sa výroba elektroizolačného prepregu so zlepšenými fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré sa nemenia ani počas dlhšieho skladovania za bežných skladovacích podmienok.

Podstatou vynálezu je impregnovanie organosilánmi predupravenej sklenej tkaniny homogénnou zmesou brómepoxidovej živice a diaminodifenylmetánu v rozpúšťadle. Rozpúšťadlo môže byť: metyletylketón, aceton, xylén, výhodne diacetónalkohol.

Vynález sa uplatní vo výrobe laminátových, plátovaných materiálov a pri výrobe viacvrstvových plošných spojov.

Vynález sa týka samozhášavého prepregu, elektroizolačného materiálu, ktorého výstužnou zložkou je sklená tkanina, ktorá je impregnovaná reaktoplastickou živicom, ale výrobok je vytvrdený iba čiastočne, takto je skladovateľný a použiteľný po určitý čas pre rôzne spôsoby ďalšieho spracovania. Účelom riešenia je odstránenie niektorých technických nedostatkov, vyskytujúcich sa u terajších samozhášavých prepregov so sklenou výstužou, zvlášť aj u druhov na báze brómepoxidových živíc s tvrdivom typu aromatických aminorov, pričom riešenie je súčasne zamerané na zvýšenie doby skladovateľnosti a predĺženie aplikačnej životnosti týchto výrobkov, ako aj na zlepšenie niektorých ich iných technologických a technických parametrov, dôležitých pri uplatnení týchto výrobkov v elektrotechnike v aplikáciách na konštrukčné či aktívne materiály.

Závažným nedostatkom doterajšieho stavu u porovnateľných typov elektroizolačných prepregov je ich relatívne nižšia a nerovnomerná kvalita, ich obmedzená skladovateľnosť a aplikačná životnosť, včítane samovolnej, postupnej degradácie niektorých počiatočných fyzikálnych vlastností; nutnosť skladovania pri relatívnej vlhkosti nižšej než 25 %, resp. v zatavenej polyetylénovej fólii na ochranu pred vlhkosťou, pretože pri pôsobení napríklad len 50 percentnej vlhkosti počas niekoľkých dní, dochádza tu k veľmi prudkému poklesu pôvodných vlastností. Technologická nutnosť a dôsledky používania rozpúšťadiel a veľmi nízkym bodom samovznietenia, negatívne ovplyvňujú podmienky bezpečnosti práce, pričom kolísajúca a nižšia kvalita dosahovaná u doterajších prepregov často vylučuje, alebo dáva iba obmedzenú možnosť na použitie týchto materiálov ako lepiacich listov, vytvárajúcich individuálne vrstvy pri výrobe viacvrstvových plošných spojov.

Podľa vynálezu sa vyššie spomenuté nedostatky a nevýhody doterajšieho stavu odstraňujú riešením, ktoré je charakterizované tým, že vysušený prepreg obsahuje 30 až 85 hmotnostných percent impregnantu, ktorý je živičným spojivom zo zmesi podielu 45 až 65 hmotnostných percent epoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,15 až 0,25 g mol/100 g a s obsahom 15 až 25 hmotnostných percent brómu, ďalej z podielu 4 až 7 hmotnostných percent diamínodifenylmetánu, podielu 20 až 50 hmotnostných percent metyletylketónu alebo acetónu, ako aj podielu 10 až 25 hmotnostných percent xylénu alebo diacetónalkoholu, a pritom nosnou, výstužnou zložkou prepregu je sklená tkanina o plošnej hmotnosti 18 až 250 g/m², výhodne z priamolubrikovaných vlákien, upravená na kompatibilitu s epoxidmi aminosilánom, epoxysilánom alebo volánom a prípadne i koronizovaná.

Prepregy podľa vynálezu sú netoxické, majú rovnomerné fyzikálne vlastnosti, sú samozhášavé, t.j. po oddialení zdroja horenia zhasínajú, sú skladovateľné pri teplote miestnosti. Samozhášavosť, rovnomerné fyzikálne vlastnosti a podmienky kvalitnej ďalšej spracovateľnosti na lamináty, plátované materiály včítane uplatnenia ako lepiacich listov pri viacvrstvových plošných spojoch, nemenia sa ani po 180 dňoch, resp. ani po dlhšom uložení pri okolitej teplote 23 °C a 50 % relatívnej vlhkosti a bez prítomnosti svetla alebo iných katalytických vplyvov.

Pre výstužnú zložku prepregu sú vhodné sklené tkaniny s plošnou hmotnosťou 18-250 g/m², križom tkané z nealkoholického, nekonečného skleneného vlákna, upravené na kompatibilitu s epoxidmi, napríklad aminosilánmi, ako je γ -aminopropyltriethoxysilán, N-B- aminoetyl- γ -

213 582

aminopropyltrimetoxysilán, alebo epoxysilánmi, napríklad- γ -glycidoxypropyltrimetoxysilán, prípadne volánom, resp. v kombinácii týchto i s koronizáciou sklenej tkaniny pri 300-400 °C u výroby prepregu podľa vynálezu. Impregnovanie sklenej tkaniny vymedzeným živíčným roztokom, odparenie rozpúšťadiel a pretvrdenie prepregu možno uskutočniť pri teplotách 80-200 °C, výhodne pri 120-170 °C, pričom čas zotrvania impregnovaného materiálu v sušiacom tuneli závisí od požadovaného stupňa vysušenia. Výtok živíčného spojiva pri lisovaní skúšobnej desky môže byť v rozmedzí 0-40 %, pričom u výtokov nad 20 % je tolerancia + 5 %. Celkový obsah živíčného spojiva vo vysušenom materiáli je 30-85, výhodne 40-60 hmotnostných percent. Impregnáciu živíčným spojivom v prípade veľmi zriedených roztokov možno vykonať aj dvojstupňovo, pričom sklená tkanina sa najskôr impregnuje na obsah živice 20-35 % a po vysušení na žiadaný vyšší obsah.

Pri uplatnení prepregov na lepiace listy sa tieto zlisujú so základnými plátovými doskami s vyleptanými spojmi, čím sa získajú viacvrstvové dosky s plošnými spojmi. Pri výrobe laminátov sa polovytvrdené prepregy zlisujú medzi plechmi z nehrdzavejúcej ocele pri pôsobení teploty 150-170 °C a tlaku 5-10 MPa. Vhodným separátorom pri lisovaní môže byť napríklad polyvinylfluoridová fólia alebo prídavok 1-10 hmotnostných dielov stearínu, sterylamidu alebo montánneho vosku do impregnantu povrchových krycích listov. Pri výrobe plátovaných laminátov sa navrstvené prepregy zlisujú bez krycích listov s elektrolytickou medenou fóliou hrúbky 17-105 μm .

Príklady, ktoré sa v ďalšom uvádzajú, bližšie konkretizujú podstatu riešenia, jeho reálnosť, reprodukovateľnosť, spôsoby a možnosti uplatnenia, ako aj niektoré porovnateľné výsledky už v tých súvislostiach.

Príklad 1

Do nádoby, opatrenej miešadlom a spätným chladičom sa navážilo 125 kg 80 percentného roztoku brómepoxidovej živice v metyletylketóne, konečného typu CHS Epoxy TBD 12-80 M s obsahom epoxyskupín 0,20 g/ml/100 g a 19,6 % brómu v sušine, 9 kg p,p'-diaminodifenylmetánu s bodom topenia 89 °C, 38 kg metyletylketónu a 20 kg xylénu. Zmes sa za stáleho miešania počas 120 minút rozpustila a získaným roztokom sa impregnovala sklená tkanina s plošnou hmotnosťou 50 g/m², upravená epoxysilánom, na obsah vysušeného živíčného spojiva 60 % $\pm$ 5 %. Impregnovaná sklená tkanina sa viedla cez tunelovú sušiareň vyhriatu na 100-160 °C takovou rýchlosťou, aby výtok živíčného spojiva z laminátu bol 30 % $\pm$ 5 %. Obsah prchavých látok v prepregu bol 0,5 %, čas želatinácie 120-150 s, čas horenia pri plameňovej skúške samozhášavosti maximálne 2 s, dĺžka prehorenia 80 mm.

Takto pripravený prepreg sa použil ako lepiaci list pre zlisovanie dosák s vyleptanými plošnými spojmi. Lisovací režim pre prípravu viacvrstvových dosák bol nasledovný: lepiace listy sa vložili medzi základné dosky s vyleptanými spojmi, zrovnané pomocou lisovacích čapov a celá zostava sa vložila do lisu vyhriateho na 170 $\pm$ 5 °C. Na začiatku lisovania sa nastavil iba mierny, kontaktný tlak, aby sa impregnant z lepiaceho listu roztavil a zatiekol do medzier medzi vodičmi. Po 10-15 min. sa nastavil tlak

1,5-2 MPa a živičný impregnant sa počas 50-60 min. pri uvedenom tlaku a teplote v lise vytvrdil. Pripravené viacvrstvové dosky vyhoveli skúške teplotnej odolnosti pri 260 °C v oleji.

Příklad 2

Do nádoby uvedenej v príklade 1 sa navážilo 125 kg brómepoxidovej živice komerčného typu CHS epoxy TBD 12-80 M s obsahom epoxy skupín 0,18 g mól/100 g a 19,4 % brómu v sušine, 9 kg p,p'-diaminodifenylmetánu a 20 kg metyletylketónu + 15 kg diacetónalkoholu. Po rozpustení sa živičné spojivo použilo na impregnáciu sklenej tkaniny s plošnou hmotnosťou 110g/m² koronizovanej v nábale pri teplotách 300-400 °C a upravenej aminosilánom typu E 69110 A 464. Po vysušení v tunelovej sušiarňi horizontálneho impregnačného stroja pri teplote 140-165 °C sa získal prepreg s obsahom živičného spojiva 55 ± 5 %, s výtokom 35 ± 5 %, obsahom prchavých látok 0,3 % a časom želatinácie 180-200 sekúnd. Prepreg sa použil ako lepiaca vrstva na prípravu viacvrstvových dosák obdobne ako v príklade 1.

Příklad 3

Do nádoby podľa príkladov 1 a 2 sa navážilo 125 kg 75 percentného acetónového roztoku brómepoxidovej živice s obsahom epoxy skupín 0,19 g mól/100 g a 20 % brómu v sušine, 10 kg diaminodifenylmetánu, 35 kg acetónu, 25 kg xylénu a 0,5 kg rezinolovej červens. Získaným roztokom sa impregnovala skelná tkanina pri teplote vysušovacieho tunela 150-165 °C. Prepregy z naimpregnovanej tkaniny, ktoré mali plošnú hmotnosť 180-200 g/m², čo zodpovedá obsahu živičného spojiva oca 30-45 %, kde obsah prchavých látok bol 0,2-0,7 % a výtok živičného spojiva 14-20 %, použili sa na prípravu tvrdených sklených tkanín plátovaných medenou fóliou. Prepregy sa navrstvili na seba v počte potrebnom pre požadovanú hrúbku a z jednej alebo z oboch strán sa na ne ukladala medená fólia hrúbky 35 μm. Pakety sa vložili do studeného lisu medzi plechmi z nehrdzavejúcej ocele, kde sa po vyhriatí na lisovaciu teplotu lisovali pri 150-165 °C a tlaku 7 MPa počas 120 minút. Potom sa dosky v lise ochladili na 25 °C. V prípade jednostranne plátovaných dosák sa na neplátovanej strane aplikoval ako separátor polyvinylfluoridová fólia. Pripravené plátované sklolamináty mali výborné elektroizolačné a mechanické vlastnosti, boli samozhášavé, ich čas do datočného horenia pri plameňovej skúške dosahoval maximálne 2 sekúnd, boli nízkonasíakavé, t.j. nasiakavosť vo vode dosiahla 5-10 mg po 24 hodinách. Dosiahnutá hodnota skúšky teplotnej odolnosti materiálu v 260 °C spájacom kúpeli bola 120-180 sekúnd, hodnota skúšky pevnosti vlúpaní medenej fólie 1,4-2,1 N/mm.

Příklad 4

Roztok živičného spojiva podľa príkladu 3 sa použil na impregnáciu sklenej tkaniny, vyrobenej s priamou lubrikáciou skleného vlákna epoxysilánom. Získaný prepreg sa použil na vylisovanie neplátovaných ako aj medenou fóliou plátovaných sklolaminátov obdobným spôsobom ako v príklade 3. Tieto tvrdené sklené tkaniny na báze tkaniny s priamo lubrikovaných vlákien niektorými svojimi vlastnosťami, a to nižšími hodnotami zmeny izolačných odporov po vlhku, vyššou pevnosťou v ohybe a nízkou nasiakavosťou, predstihli materiály

213 502

pripravené z upravenej sklensej tkaniny podľa príkladu 3.

Riešenie podľa vynálezu je predovšetkým určené pre podniky vyrábajúce elektroizolačné materiály, prepregy, lepiace listy a elektrotechnické výrobky na báze sklených tkanín a epoxidových živíc, ako sú rôzne lamináty, plátované aj neplátované materiály pre jednovrstvé aj viacvrstvé plošné spoje.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Samozhášavý elektroizolačný prepreg s nosnou výstužnou zložkou zo sklensej tkaniny a s impregnantom, živičným spojivom na báze brómepoxidovej živice s tvrdivom typu aromatických aminorov, vhodný pre výrobu elektroizolačných laminátov, plátovaných materiálov, viacvrstvových plošných spojov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vysušený prepreg obsahuje 30 až 85 hmotnostných percent impregnantu, ktorý je živičným spojivom zo zmesi podielu 45 až 65 hmotnostných percent epoxidovej živice s obsahom epoxidových skupín 0,15 až 0,25 g mol/100 g a s obsahom 15 až 25 hmotnostných percent brómu, ďalej z podielu 4 až 7 hmotnostných percent diamínodifenylmetánu, podielu 20 až 50 hmotnostných percent metyletylketónu alebo acetónu, ako aj podielu 10 až 25 hmotnostných percent xylénu alebo diacetónalkoholu, a pri tom nosnou, výstužnou zložkou prepregu je sklená tkanina o plošnej hmotnosti 18 až 250 g/m², výhodne z priamolubrikovaných vlákien, upravená na kompatibilitu s epoxidmi aminosilánom, epoxysilánom alebo volánom a prípadne i koronizovaná.