



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230 465

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ B 32 B 27/42

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 10 82

(21) PV 7341-82

(40) Zverejnené 30 12 83

(45) Vydané 01 03 86

(75)

Autor vynálezu

KOVÁČIKOVÁ MAGDALÉNA ing.,
VASILJEV ROMAN RNDr.,
CHRÁŠČEL KAMIL ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby nízkonasiakavých elektroizolačných vrstvených materiálov na báze organických výstuží a reaktoplastov

Vynález sa týka odboru výroby elektroizolačných materiálov. Navrhnuté riešenie je zamerané na užšiu problematiku výroby už nízkonasiakavých vrstvených elektroizolačných materiálov, t.j. výrobkov s vyššími elektrotechnickými parametrami, ale zhotovených na báze bežných duroplastových živíc ako impregnantov a organických materiálov, najmä papierov ako výstuže, a to tak v ich vyhotoveniach ako samotných izolačných vrstvených materiálov, resp. prepregov, ako už aj ich kombinácií s kovovými fóliami ako povrchovetovaných laminátov, určených pre zhotovovanie plošných spojov.

Účelom vynálezu je najmä zvýšenie produktivity práce a efektívnosti výrobného procesu, nahradením dvojstupňovej impregnácie jednostupňovým priebežným procesom, pri ktorom sa do výstuže integruje homogenizovaná špecifická impregnačná zmes s obsahom určených a molekulovými hmotnosťami vymedzených fenolformaldehydových, resp. xylenolformaldehydových kondenzátov, fenolických živíc modifikovaných olejmi a retardérmí, epoxidových alebo butadiénstyrénových živíc.

Vynález sa týka spôsobu výroby nízkonasiakavých vrstvených elektroizolačných materiálov a laminátov s organickou výstužou a s impregnačným spojivom na báze reaktoplastových živíc. Účelom vynálezu je najmä zhospodárnenie a zjednodušenie technologického výrobného procesu pri zhotovovaní nízkonasiakavých elektroizolačných vrstvených materiálov základného typu zo štandardných surovín, v bežných vyhotoveniach, alebo už aj ako laminátov, povrchove plátovaných, resp. upravených pre vytváranie plošných spojov.

Pri výrobe daného typu vrstvených izolantov sa súvislé pásy výstužového materiálu, obvykle papierov, pri kontinuálnom odvíjaní impregnujú roztokom spojiva na báze duroplastických živíc, potom sa naimpregnovaný materiál pri vhodnej teplote priebežne vysúša, nareže sa na potrebné rozmery a prírezy, ktoré sa navrstvia na seba tak, aby vytvorili medzi lisovacími plechmi zloženú štruktúru, niekedy aj s vrchnou, resp. i spodnou materiálou odlišnou fóliou, a takto pakovaný materiál sa potom pod tlakom a pri zvýšenej teplote lisuje po dobu potrebnú na spojenie vrstiev vytvrdením ich živičného spojiva. Tento spôsob je obvyklý pri výrobe vrstvených izolantov pre bežné aplikácie. Z jednej alebo z oboch strán môžu byť pritom už pri lisovaní aj spojené s tenkou fóliou medi alebo iného kovu, čím sa získa laminát na výrobu dosák plošných spojov.

Pri výrobe materiálov s požadovanými vyššími technickými a najmä elektrickými parametrami, ktoré sú v danej súvislosti podmienené predovšetkým nízkou nasiakavosťou u daných materiálov, prakticky sú dve možnosti riešenia: t.j. alebo sa pre výrobu použijú špeciálne, nenasiakavé, resp. už predom preparované neštandardné výstuže a v spojení s týmto len určité druhy impregnantov, v dôsledku čoho treba však súčasne uplatniť aj podstatnejšie zmeny pri výrobe, čo je vždy spojené so značne negatívnymi ekonomickými, organizačnými a inými

problémami, alebo sa zvolí taká alternatíva, kde sa pre výrobu aj nízkonasiakavých typov naďalej aplikuje len obvyklá výstuž a bežné impregnanty, pozmení a doplní sa však časť výrobnéj technológie, zaradením do výrobného postupu samostatnej, novej etapy tzv. predimpregnácie, ktorou sa v podstate kompenzuje a odstraňuje nasiakavosť organickej výstuže vyvolaním interakcií jej hydroxylových skupín, napríklad celulózy, s metylolovými skupinami predimpregnačnej živice. Súvislý pás výstuže sa preto v priebehu samostatnej prípravnej etapy najskôr napustí špecifickým vodným roztokom, obvykle obsahujúcim reaktívnu živicu rozpustnú vo vode, napríklad na báze metylolfenolov, ďalej vodu alebo iné adekvátne rozpúšťadlo. Tento materiál sa potom vedie cez sušiacu pec, kde sa z neho voda a prchavé zložky odparia, živičná zložka sa predtvdí, na požadovaný stupeň, materiál sa vysuší. Až tento medziprodukt, bežne nazývaný predimpregnovaným, v priebehu nasledujúcej, druhej etapy sa impregnuje roztokom vlastného, tvrditeľného živičného spojiva, znova sa druhýkrát vysúša, a to až po stav vhodného predtvrdenia živice, potom sa navinie na cievky, resp. rozreže na potrebné rozmery a ďalej sa už spracuje obvyklým spôsobom.

Technicky aj ekonomicky je nevýhodné, že pri takomto postupe sú potrebné na dosiahnutie požadovaného výsledku dve výrobné etapy. Tieto sú predovšetkým spojené so znížením produktivity, výrobný proces sa stáva diskontinuálnym, nepodarkovosť sa zvyšuje. V dôsledku ďalších medzioperácií a manipulácií s kotúčmi materiálu sa u výsledných výrobkov prejavuje určité zníženie rovnomernosti kvality, kolísavosť hodnôt u niektorých technických parametrov, zapríčinené odchýlkami u nadväzujúcich faktických podmienok technologických operácií pri oddelenom dvojnásobnom spracovávaní a vysúšaní. K uvedenému pristupujú z hľadiska ekonomiky, efektívnosti a výrobných kapacít zvýšené investičné a prevádzkové náklady, vyvolané potrebou samostatných, resp. rozšírených predimpregnačných aj impregnačných zariadení, a v spojení s tým vznikajú zvýšené nároky aj na spotrebu energie, zvyšujú sa mzdové i ostatné produkčné jednicové i režijné náklady realizácie.

Nevýhody doterajšieho stavu sa podľa vynálezu odstraňujú riešením, ktorého podstata je charakterizovaná tým, že nízkonasiakavé elektroizolačné vrstvené materiály na báze organických výstuží a reaktoplastov ako impregnačného živičného spojiva vrstiev vyrábajú sa tým spôsobom, že pred navrstvením, zlisovaním a vytvrdením

sa integruje do výstuží v pomere na hmotnosť vysušeného materiálu podiel 20 až 65 hmotnostných percent sušiny reaktoplastového živíchného spojiva jednostupňovým naimpregnovaním výstuží roztokom alebo emulziou zhomogenizovanej impregnačnej zmesi, ktorá obsahuje ako základnú zložku vodno-alkoholický roztok metylolfenolov s molekulovou hmotnosťou 124 až 184, alebo metylolzlúčeniny derivátov fenolu s molekulovou hmotnosťou 138 až 233; prípadne metylolmelamíny s molekulovou hmotnosťou 156 až 306, alebo zmes týchto ako podiel v množstve 5 až 95 hmotnostných percent, tvoriaci uvedenú základnú zložku, a kde pritom ďalšiu zložku v homogenizovanej impregnačnej zmesi tvorí podiel 5 až 95 hmotnostných percent alebo živíchného roztoku fenolformaldehydových kondenzátov s molekulovou hmotnosťou 600 až 1500, alebo xylenolformaldehydových kondenzátov s molekulovou hmotnosťou 800 až 2500, alebo fenolických živíc modifikovaných olejmi a retardérmi s molekulovou hmotnosťou 20.000 až 80.000, alebo epoxidových živíc s molekulovou hmotnosťou 1.000 až 5.000, alebo butadién-styrénových živíc s molekulovou hmotnosťou 10.000 až 50.000, prípadne ich zmesí, a kde rozpúšťadlom alebo riedidlom živíchných zložiek sú alkoholy, ketóny alebo aromáty.

Podiel základnej zložky impregnačnej zmesi sa výhodne pripraví kondenzáciou fenolu alebo jeho derivátov, alebo melamínu s formaldehydom, v molárnom pomere 1: 1,5 až 1 : 3 v alkalickom prostredí, pri teplote 30 až 80 °C. Ako katalyzátory vzniku metylolových zlúčenín sa pritom používajú najmä CaO, MgO, Ba(OH)₂, trietanolamín. Je možné pre daný účel použiť i niektoré komerčné metylolfenolové roztoky v metylalkohole a vo vode, metylolmelamínové živice pripravené z roztokov metylolmelamínov metódou rozprašovacieho sušenia, rozpustné v alkoholoch alebo vo vode, alebo v zmesiach alkohol-voda. Ak po ich zmiešaní s roztokmi druhej podielovej zložky impregnačnej zmesi tieto tvoria pravé roztoky, je možné vynechať prídanie emulgátorov, ktoré sa tu ináč tiež používajú v množstve až 2 hmotnostných percent.

Zložka, ktorú v impregnačnej zmesi tvorí podiel fenolaldehydrovej živice, môže byť rôzne modifikovaná, napríklad olejom, retardérmi horenia, plnivami atď. Ako aldehydy môžu byť použité formaldehyd, paraformaldehyd, acetaldehyd, furfurylaldehyd, benzaldehyd alebo ich zmesi. Ako fenolické suroviny môžu byť použité fenol, krezoly, xylenoly alebo iné alkylfenoly a ich zmesi. -Pre vymedzené použitie sa pritom fenolformaldehdové živice vykondenzujú do kondenzačného

stupňa charakterizovaného indexom lomu $n_D^{20} = 1,5650-1,5750$, so stratami pri tvrdení počas 4 hodín / 135°C 30-35 % a "B" časom pri 150°C 150-200 sekúnd. - Xylenolformaldehydové živice na báze hnedouholného xylenolu s funkčnosťou 1,9-2,15 sa vykondenzujú do $n_D^{20} = 1,5850-1,5920$, so stratami 25-28 %, na "B" čas pri 150°C 700-900 sekúnd. - Drevným olejom modifikované krezol/fenol/ové živice sa vykondenzujú do $n_D^{60} = 1,550-1,560$, so stratami 25-35 %, "B" časom pri 150°C 350-900 sekúnd.

Ako vhodné epoxidové živice použijú sa také, ktorých epoxyequivalent je v rozmedzí 0,17-0,53 epoxyskupín na 100 g, pričom tieto živice môžu byť alifatické, cykloalifatické alebo i epoxynovolačného typu. Na ich vytvrdzovanie je možné použiť napríklad aromatické amíny, ionové katalyzátory, fenolické živice a alifatické amíny, konkrétne napríklad 4,4'-diamínodifenylmetán, 4,4'-diamínodifenylsulfón, 4,4'-diamínodifenyléter, p-fenyléndiamín, m-fenyléndiamín, dikyándiamid, BF_3 -komplexy pyridínu, anilínu, fenolformaldehydové, anilínformaldehydové, melamínformaldehydové živice, dietyléntriamín s urýchľovačmi alebo bez nich, pričom použiť možno uvedené činidlá tak samotné ako aj ich zmesi.

Ako zvlášť vhodná butadién-styrénová živica pre daný účel sa javí taká, ktorá vykazuje viskozitu 200-280 mPa.s, konverziu 60-65 % a bola pripravená kondenzáciou polybutadiénu a styrénu za prítomnosti benzoylperoxidu v prostredí toluénu.

Rozpúšťadlom živíc a riedidlom impregnačných zmesí môžu byť alkoholy, ketóny, a aromáty, hlavne metylalkohol, etylalkohol, izopropanol, acetón, metyletylketón, diacetónalkohol, metylcellosolve, etylcellosolve, xylén, toluén alebo ich zmesi. Výber závisí od daného impregnačného zariadenia, od spôsobu impregnácie a typu impregnačnej zmesi. - Fenolické živice je výhodné riediť s alkoholmi a ketónmi, aromátmi a dimetylformamidom, ako napríklad s metylalkoholom, etylalkoholom, acetónom, toluénom alebo ich zmesmi. V prípade použitia epoxidových živíc s ketónmi a aromátmi, napríklad s acetónom, metyletylketónom, diacetónalkoholom a s toluénom, xylénom, dimetylformamidom alebo ich zmesmi. Butadién-styrénové živice roztoky je výhodné riediť s ketónmi a aromátmi.

Vlastná príprava impregnačných zmesí sa uskutoční tak, že roztoky živíc základnej zložky sa za stáleho miešania, prípadne za pridania emulgátora pridávajú do podielov druhej zmesnej zložky

impregnačnej zmesi, t.j. do roztoku fenolickej, epoxidovej alebo butadién-styrénovej živice v niektorom z uvedených rozpúšťadiel alebo v ich zmesiach. Roztoky sa na potrebnú impregnačnú viskozitu upravujú podľa povahy použitej živice, typu impregnačného zariadenia a podmienok impregnácie, pridaním vhodného riedidla-rozpúšťadla, ako alkoholov, acetónu, metyletylketónu alebo ich zmesí. V prípade, že impregnačný roztok nie je počas impregnácie ani po pridaní emulgátorov homogénny, je potrebné upraviť impregnačno-nanášacie zariadenie.

Výstuž sa impregnuje tak, aby celkový obsah živičného spojiva vo vysušenej výstuži bol 20 až 60 %. Na impregnáciu je pritom možné použiť tak doterajšie impregnačné zariadenia na prípravu tzv. prepregov, ako aj rôzne špeciálne systémy nanášania, ako napríklad rozprašovaním, systémom nanášacích kefiiek, navaľovacích valcov, impregnáciou žmýkaním medzi valcami alebo impregnáciou ponorom - lakovaním. Ďalší postup spracovania naimpregnovanej výstuže je zhodný s bežne používanou technológiou prípravy prepregov a vrstvených materiálov.

Ako výstuž je možné použiť predovšetkým rôzne papiere na báze bavlny, celulózy, ale aj kombinované druhy a vláknniny, s inými organickými materiálmi, so syntetickými vláknami, s viskózou, alebo čiastočne aj so sklenenými vláknami.

V súvislosti s vlastným výrobným procesom a voľbou alternatív medzi vymedzenými impregnačnými zmesami treba uviesť, že zvlášť pozitívne účinky sa dosahujú pri uplatnení zmesí, u ktorých podiel základnej živičnej zložky má jednak výrazne nižší kondenzačný stupeň v porovnaní s kondenzačným stupňom živičnej zložky druhého zmesného podielu, a pritom táto druhá zložka impregnačnej zmesi je čo najmenej polárna a jej molekuly sú čo najzložitejšie.

Riešenie podľa vynálezu umožňuje efektívnym spôsobom výrobu kvalitných nízkonasiakavých elektrotechnických vrstvených materiálov s parametrami rovnocennými, resp. u niektorých technologických vlastností dokonca so zlepšenými ukazovateľmi v porovnaní s výrobkami zhotovenými doterajšou dvojstupňovou impregnáciou. Dosahuje sa značné zvýšenie produktivity, odstraňuje sa úzky profil pri výrobe prepregov, hlavne na báze papierov, zvyšuje sa životnosť impregnantov, dosahuje sa rovnomernosť kvality produktov, odstraňuje sa potreba špeciálneho predimpregnačného zariadenia, znižuje sa

položka energetických nákladov, jednicových aj režijných nákladov u príslušnej výroby. - Ako ďalšia možnosť využitia je pritom daná, po príslušnom prispôsobení podstaty riešenia aj u výroby analogických nízkonasiakavých lisovacích hmôt s impregnovanými organickými plnivami.

Pre konkretizáciu daného riešenia sú v ďalšom uvedené príklady 1 až 7, ktoré sú pre porovnanie a názornosť vyhodnotené v spoločnej tabuľke, kde sú pritom podstatné kombinačné alternatívy uplatnených zložiek v jednotlivých príkladoch označené nasledujúcimi symbolmi: A - výstuž, B - impregnant a C - krycie vrstvy.

Výstuž - A:

- A/1 - sulfátový papier 60 g/m^2 ,
- A/2 - sulfitový papier 80 g/m^2 ,
- A/3 - bavlnený papier 120 g/m^2 ,
- A/4 - zmesný bavlnený + sulfitový papier 100 g/m^2 ,
- A/5 - bavlnená tkanina 55 g/m^2 ;

Impregnant - B /b/1 + b/2 + b/3/:

- B/1 - b/1 - 250 hm. d. živica metylolfenolová, /typ Mg-rezol, výrobok Kablo Bratislava, závod Gumon/, sušina: 38 %, priemerná molekulová hmotnosť: 154,
 - b/2 - 2000 hm. d. roztok krezolformaldehydovej, olejom modifikovanej živice /typ RM, výrobok Kablo Bratislava, závod Gumon/, sušina 50 %, priemerná molekulová hmotnosť: 40.000, index lomu živice bez rozpúšťadla $n_D^{60} = 1,552$, čas želatinácie pri 150°C , 11 minút
 - b/3 - 200 hm. d. acetón;
- B/2 - b/1 - 380 hm. d. metylolmelamínová živica /typ IZ 7254, výrobok fy Bakelite, NSR/, rozpustená v 620 hm. d. vody, priemerná molekulová hmotnosť: 186;
 - b/2 - 1000 hm. d. 50 %-ný roztok krezolformaldehydového rezolu /typ M-80, výrobok Kablo Bratislava, závod Gumon/, priemerná molekulová hmotnosť: 800;
- B/3 - b/1 - 500 hm. d. živica /typ Mg-rezol/, ako zložka špecifikovaná v b/1 u B/1 vyššie,
 - b/2 - 600 hm. d. fenolanilínformaldehydová živica /komerčného označenia FM-63 A/, ako 55 %-ný roztok v metanole, priemerná molekulová hmotnosť: 1000, čas želatinácie pri

150 °C: 220 sekúnd;

230 485

- B/4 - b/1 - 600 hm. d. živica ako špecifikovaná zložka v b/1 u B/1 vyššie,
- b/2 - 1000 hm. d. 50 %-ný roztok xylenolformaldehydového rezolu pripravený z hnedouhoľného xylenolu v molárnom pomere xylenol : formaldehyd : NH_3 1 : 1,24 : 0,06 s výsledným indexom lomu $n_D^{20} = 1,585$, priemerná molekulová hmotnosť: 2000, čas želatinácie: 800 sekúnd;
- B/5 - b/1 - 500 hm. d. živica ako zložka špecifikovaná v b/1 u B/1 vyššie,
- b/2 - 1000 hm. d. 60 %-ný acetónový roztok epoxy živice /komerčného označenia E-1003/, priemerná molekulová hmotnosť: 2500,
- b/3 - 36 hm. d. 4,4'-diamínodifenylmetán + 30 hm. d. 4,4'-diamínodifenyľulfón, rozpustené v 200 hm. d. acetónu;
- B/6 - b/1 - 550 hm. d. živica ako zložka špecifikovaná v b/1 u B/1 vyššie,
- b/2 - 1100 hm. d. 70 %-ný roztok fenolického rezolu, pripravený podľa AO 216 853 príklad 1/b, ale s tým rozdielom, že namiesto trikrezylfosfátu sa použilo 800 hm. d. difenylkrezylfosfátu a do živice sa pridalo 245 hm. d. pentabromdifenyľéteru a 98 hm. d. kysličníka antimonitého,
- b/3 - 600 hm. d. acetónu;
- B/7 - b/1 - 1000 hm. d. živica, špecifikácia ktorej je daná v b/1 u B/1 vyššie,
- b/2 - 1000 hm. d. 50 %-ného roztoku krezolformaldehydovej živice v metylalkohole, /komerčného označenia M-55/, priemerná molekulová hmotnosť: 1200.

Krycia vrstva - C:

- C/1 - medená fólia s elektrolytickou úpravou TW, t. j. s vrstvou zinku na fólii, hrúbka 0,035 mm,
- C/2 - medená fólia s elektrolytickou úpravou TA s vrstvou kysličníka meďného a s adhezívom, hrúbka 0,035 mm, /C/1 - C/2 výrobky firmy YATES, Luxembursko/.

Tabuľka

230 485

Príklad	1	2	3	4	5	6	7
A. Výstuž	A/1	A/1	A/1	A/1	A/1	A/2 A/3 A/4	A/5
B. Impregnant	B/1	B/2	B/3	B/4	B/5	B/6	B/7
/integro- vaná suši- na hm. %/	/40/	/40/	/60/	/40/	/40/	/55/	/65/
C. Krycia vrstva	-	-	-	-	C/1	C/2	-
Hodnotenie na- sakovosti vý- robku podľa ČSN 64 0112 pre hrúbku 1,5 v mg	90	80	65	45	55	40	100

Pri výrobe vrstvených materiálov podľa daných príkladov sa postupovalo tým spôsobom, že výstuže sa jednostupňovou impregnáciou naimpregnovali, tieto pásy sa vysušovali pri teplote 140-165 °C a potom sa narezali na príslušný formát, navrstvené pakety sa opatrili prípadne vrstvou aj medenej fólie a dosky sa vytvrdili v lise pri 150-175 °C a tlaku 5-10 MPa a počas 60-120 minút. Naimpregnovanú tkaninu podľa príkladu 7 bolo pritom možné použiť aj na zhotovenie vinutých vrstvených izolantov, rúrok, tyčí a iných profilových výrobkov.

Riešenie podľa vynálezu je určené pre výrobný sektor zameraný na produkciu najmä elektroizolačných materiálov klasického typu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

230 465

Spôsob výroby nízkonasiakavých elektroizolačných vrstvených materiálov na báze organických výstuží a reaktoplastov ako impregnačného živичného spojiva vrstiev, vyznačujúci sa tým, že pred navrstvením, zlisovaním a vytvrdením sa integruje do výstuží v pomere na hmotnosť vysušeného materiálu podiel 20 až 65 hmotnostných percent sušiny reaktoplastového živичného spojiva jednostupňovým naimpregnovaním roztokom alebo emulziou zhomogenizovanej impregnačnej zmesi, ktorá obsahuje základnú zložku vodno-alkoholický roztok metylolifenolov s molekulovou hmotnosťou 124 až 184, alebo metylolzlúčeniny derivátov fenolu s molekulovou hmotnosťou 138 až 233, prípadne metylolmelamíny s molekulovou hmotnosťou 156 až 306, alebo zmes týchto ako podiel v množstve 5 až 95 hmotnostných percent, tvoriaci uvedenú základnú zložku, a kde pritom ďalšiu zložku homogenizovanej impregnačnej zmesi tvorí podiel 5 až 95 hmotnostných percent alebo živичného roztoku fenolformaldehydových kondenzátov s molekulovou hmotnosťou 600 až 1500, alebo xylenol-formaldehydových kondenzátov s molekulovou hmotnosťou 800 až 2500, alebo fenolických živíc modifikovaných olejmi a retardérmi, s molekulovou hmotnosťou 20.000 až 80.000, alebo epoxidových živíc s molekulovou hmotnosťou 1000 až 5.000, alebo butadién-styrénových živíc s molekulovou hmotnosťou 10.000 až 50.000, prípadne ich zmesí, a kde rozpúšťadlom alebo riedidlom živичných zložiek sú alkoholy, ketóny alebo aromáty.