



(I) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: PT 91843 B

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)

C08L061/28 A

H01C017/06 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1989.09.28

(30) Prioridade: 1988.10.03 DE 3833555

(43) Data de publicação do pedido:

1990.04.30

(45) Data e BPI da concessão:

04/95 1995.04.03

(73) Titular(es):

PREH ELEKTROFEINMECH
WERKE, JOA. PREH, NACH. GMBH & C
POSTF. 1740, SCHWEINFURTER STR. 5 D-8740 BAD
NEUSTADT/SAALE DE

(72) Inventor(es):

PETER AMBROS DE
KURT BERGER DE

(74) Mandatário(s):

LUDGERO SOUSA DA SILVA LOURENÇO
AV. ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR 80 R/C-ESQ.
1050 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PASTAS PARA RESISTÊNCIAS ELÉCTRICAS E DE CAMADAS
RESISTENTES OBTIDAS A PARTIR DESSAS PASTAS

(57) Resumo:

[Fig.]

91843

P A T E N T E D E I N V E N Ç Ã O
d e

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PASTAS PARA RESISTÊNCIAS ELÉCTRICAS E DE CAMADAS RESISTENTES OBTIDAS A PARTIR DESSAS PASTAS"

Requerente

PREH - WERKE GmbH & Co. KG., alemã, industrial,
com domicílio em An der Stadthalle, D-8740 Bad
Neustadt/Saale, República Federal da Alemanha

A presente invenção refere-se a pastas para resistências eléctricas feitas de aglomerantes poliméricos com partículas condutoras da electricidade nelas dispersas, dissolventes e aditivos. A presente invenção refere-se, além disso, a camadas resistentes preparadas a partir das referidas pastas.

São conhecidas pastas poliméricas de película espessa para resistências, cujo aglomerante é um polímero termoplástico (vidé, a referência bibliográfica IEE Productronic, 29º. ano, 1984, Nós. 1/2, p.p. 35-36). As camadas comprimidas feitas a partir dessas pastas para resistências eléctricas podem ser endurecidas a temperaturas baixas. O valor da resistência deixa, no entanto, de ser estável a temperaturas superiores a 80°C. O valor da resistência aumenta quando aumenta a temperatura até que a condutibilidade eléctrica da camada é interrompida por fusão do aglomerante. Tais camadas não são adequadas para serem processadas, por exemplo no processo de laminagem inversa (ver patente de invenção alemã OS 33 22 382), visto que o desenvolvimento de calor e de uma pressão para a laminagem inversa da camada de um suporte intermédio com um substrato definitivo amolecem a fracção termoplástica do aglomerante e sujam a camada.

São também conhecidas massas para resistências com um componente aglomerante duroplástico (vidé IEE Productronic, 29º ano, 1984, Nºs. 1/2, p.p. 35-36). Nestas pastas, o valor da resistência diminui quando aumenta a temperatura ou quando aumenta o tempo de endurecimento, até que, para uma acção demasiadamente intensa do calor, os componentes aglomerantes da camada são destruídos por decomposição térmica. A estabilidade eléctrica de tais camadas de resistência é certamente melhor que a das camadas de resistências termoplásticas. Mas têm o inconveniente das temperaturas de endurecimento elevadas, compreendidas entre 180°C e 230°C, necessárias para isso, visto que a elevada temperatura de endurecimento condiciona os substratos sobre os quais se coloca a camada.

Na patente de invenção alemã OS 21 07 424 descreve-se uma camada que comprehende uma resina fenólica e resina de melamina.

Na patente de invenção alemã PS 31 48 680 descreve-se um meio aglomerante com os componentes resina de melamina, resina alquídica e resina epoxídica. Aumenta-se a duração da camada de resistência fabricada a partir destas resinas misturando-lhe um copolímero de cloreto de vinilo. Este copolímero de cloreto de vinilo faz baixar o coeficiente de atrito da camada de resistência, de modo que é apenas pequena a solicitação da força resultante do movimento deslizante de um cursor de derivação na camada de resistência.

Verificou-se que as camadas de resistência feitas com as pastas conhecidas não são resistentes a diversas substâncias orgânicas, tais como combustíveis e óleos. Nessas aplicações, é necessário proteger as resistências com meios de vedação dispendiosos.

O problema que a presente invenção se propõe resolver consiste em proporcionar uma pasta para resistências eléctricas do tipo mencionado na introdução que mantém a sua consistência de processamento durante um tempo prolongado e com a qual pode fabricar-se uma camada de resistência que é electricamente estável, quer como resistência fixa, quer como resistência regulável, no intervalo de temperaturas de -55°C a +160°C, e resistente a substâncias orgânicas, tais como combustível diesel, gasolina, óleo hidráulico ou outras.

Segundo a presente invenção, o problema atrás referido é resolvido com pastas para resistências eléctricas do tipo indicado na introdução, se mais de metade da fracção de material sólido do aglomerante polimérico for constituída por uma mistura de:

- a) resina de melamina completamente eterificada;
- b) resina de poliéster contendo grupos hidroxilo; e
- c) um catalisador ácido.

A fracção de resina de melamina garante a estabilidade desejada no intervalo de temperaturas de -55°C a $+160^{\circ}\text{C}$. Devido à utilização de resina de melamina completamente eterificada consegue-se que a fracção de resina de melamina não seja reticulada e portanto endurecida, não apenas pela acção da temperatura, mas também pela influência adicional do catalisador, que é um catalisador ácido, isto é, um catalisador que liberta protões. O catalisador é, por exemplo, formado por um ácido sulfónico orgânico.

A fracção de poliéster da mistura define a dureza ou a plasticidade da camada. No caso de uma aplicação da camada de resistência como resistência regulável, deseja-se uma certa plasticidade. Os grupos hidroxilo da resina de poliéster são necessários para a reticulação da resina de poliéster com a resina de melamina. A resina de melamina ligada à resina de poliéster torna a camada de resistência resistente às substâncias orgânicas tais como combustíveis e óleos.

Em formas de realização aperfeiçoadas preferidas da presente invenção, o catalisador ácido que liberta protões é um catalisador não ionogéneo bloqueado. Este catalisador só liberta os seus grupos ácidos, que iniciam a reticulação da resina de melamina eterificada, a partir de cerca de 110°C . Para temperaturas inferiores a 110°C , o catalisador tem, devido ao bloqueamento, um pH preponderantemente neutro. A reticulação da resina de melamina não se inicia, portanto, ainda a essas temperaturas. Isso é particularmente favorável para a facilidade de trabalhar a pasta para resistências, visto que devido a esse facto a pasta para resistências preparada mantém-se durante muito tempo num estado em que é fácil de trabalhar. A pasta para resistências pre-

parada pode ser armazenada à temperatura ambiente, durante cerca de meio ano e para um armazenamento a +4°C pode ser trabalhada após vários anos. O catalisador bloqueado é usualmente adicionado quando da preparação da pasta para resistências, ao contrário do que sucede com o catalisador não bloqueado que em regra é misturado imediatamente antes de se trabalhar a pasta para resistências.

A pasta para resistências contém, de uma maneira conhecida em si, partículas resistentes ao fogo, sob a forma de partículas de ferrugem, grafite, condutoras e dispersas no aglomerante, ou envolvidas em carbono pirolítico. Em formas de realização aperfeiçoadas preferidas da presente invenção, as partículas condutoras da electricidade apresentam um valor de pH compreendido entre 6,5 e 8. Garante-se, desse modo, que a reacção de reticulação não se inicie antes do processamento da pasta para resistências e eventualmente influencie desfavoravelmente a consistência desejável para o processamento.

Numa variante da presente invenção, a mistura contém uma resina de esterimida. Melhora-se, deste modo, a capacidade de impressão por serigrafia da pasta para resistências. A fracção de matéria sólida do aglomerante polimérico pode ser constituída, até cerca de 50%, por resina de esterimida modificada. Isso melhora as características de fluência da pasta para resistências, de modo que pode obter-se, mesmo no processo de impressão por serigrafia, uma superfície da camada de resistência suficientemente lisa para as resistências reguláveis.

A fim de tornar a camada de resistência resistente quimicamente também a outras substâncias, por exemplo os álcoois, o aglomerante contém, além das misturas mencionadas nas outras formas de realização da presente invenção, resina epoxídica e/ou resina de poliuretana e/ou resina de poliacetal termo endurecíveis.

Com a pasta para resistências descrita pode fabricar-se uma camada de resistência, por exemplo pelo processo da laminagem inversa. Coloca-se nesse caso uma camada espessa de pasta de resistência num suporte intermédio e endurece-se a uma temperatura de cerca de 230°C. Em seguida, realiza-se uma laminagem inversa no substrato definitivo, que é de poliéster ou de resina epoxídica.

Mas é também possível colocar a pasta de resistência como camada espessa directamente num substrato de folhas, por exem-

plo no processo de impressão serigráfico e endurecer a camada espessa a uma temperatura de cerca de 130°C , por exemplo durante 12 horas.

Uma camada de resistência fabricada a partir da pasta descrita é caracterizada pelo facto de o seu aglomerante ser constituído pelo menos por metade de resina de melamina e de resina de poliéster.

Em seguida, descrevem-se exemplos de realização da presente invenção.

Preparou-se uma pasta para resistência eléctricas mediante a mistura dos seguintes componentes:

30 partes em peso de resina epoxídica dissolvida, numa solução a 50%;

40 partes em peso de resina de melamina completamente eterificada dissolvida, numa solução a 98%;

40 partes em peso de resina de poliéster contendo grupos hidroxilo dissolvida numa solução a 50%;

2 partes em peso de grafite;

8 partes em peso de ferrugem;

5 partes em peso de butilglicol;

4 partes em peso de catalisador;

2 partes em peso de dispersante.

As fracções sólidas da resina de melamina, da resina de poliéster e do catalisador estão então nas relações de cerca de 39 : 20 : 4. Esta pasta para resistências eléctricas mantém a sua consistência que permite o seu processamento durante um longo tempo. Com ela pode fabricar-se uma camada para resistências independente da temperatura, estável electricamente e resistente às substâncias orgânicas, tais como combustível diesel, gasolina e óleo hidráulico.

Verificou-se que as fracções sólidas do aglomerante podem constituir de 50% a 100% da resina de melamina completamente eterificada e da resina de poliéster que contêm grupos hidroxilo.

Podem então prever-se de 30 a 50 partes em peso de resina de melamina e 30 a 10 partes em peso de resina de poliéster.

A fracção residual eventual de sólidos do aglomerante pode ser totalmente constituída por resina de esterimida modificada ou por resina epoxídica endurecível pelo calor e/ou resina de poliuretana e/ou resina de poliacetal. De preferência, utiliza-se uma mistura de 20 partes em peso de resina de esterimida modificada e 30 partes em peso das outras resinas mencionadas. A fracção de sólidos do aglomerante é então constituída por:

40 partes em peso de resina de melamina completamente eterificada;

20 partes em peso de resina de poliéster que contêm grupos hidroxilo;

20 partes em peso de resina de esterimida modificada;

30 partes em peso das restantes resinas.

A fracção do catalisador é escolhida de acordo com o tempo de endurecimento e a temperatura de endurecimento escolhidos. Comparativamente, utiliza-se pouco catalisador quando se desejar uma temperatura de endurecimento elevada, por exemplo 230°C, com um tempo de endurecimento menor, por exemplo de 30 minutos. Comparativamente, utiliza-se mais catalisador quando se desejar uma temperatura de endurecimento baixa, por exemplo 130°C, com um tempo de endurecimento mais longo, por exemplo 12 horas.

A pasta para resistências eléctricas é armazenada, por exemplo a 4°C. Nesse caso, fica disponível com uma consistência que permite ser trabalhada durante alguns anos. Antes do processamento, pode ajustar-se a viscosidade da pasta para resistências às condições do processamento previsto, por exemplo impressão por serigrafia, mediante a adição de dissolventes, tal como butilglicol. Pode, depois disso, revestir-se um substrato por serigrafia. Este revestimento pode fazer-se com pastas para resistências com valores diferentes de resistência específica superficial e, no caso de secagem apropriada intermédia, também em várias camadas. Segue-se então o endurecimento.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1º. - Processo para a preparação de pastas para resistências eléctricas, caracterizado pelo facto de se misturar um aglomerante polimérico com partículas dispersas condutoras da electricidade, dissolventes e aditivos, em que mais de metade da fracção de matérias sólidas do aglomerante polimérico é constituído por uma mistura de:

- a) resina de melamina completamente eterificada;
- b) resina de poliéster que contém grupos hidroxilo; e
- c) um catalisador ácido.

2º. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o catalisador ácido, libertador de protões, ser um catalisador não ionogéneo bloqueado.

3º. - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo facto de as partículas condutoras da electricida de terem um valor de pH compreendido entre 6,5 e 8.

4º. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de a mistura conter 30 a 50 partes em peso de resina de melamina completamente eterificada, 10 a 30 partes em peso de resina de poliéster que contém grupos hidroxilo e 0,5 a 5 partes em peso de catalisador ácido.

5º. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de a mistura conter 40 partes em peso de resina de melamina completamente eterificada, 20 partes em peso de resina de poliéster que contém grupos hidroxilo e 1 parte em peso de catalisador ácido.

6º. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o aglomerante conter

também uma resina de esterimida modificada.

7º. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de até 50% da fracção de matérias sólidas do aglomerante polimérico ser constituído por resina de esterimida.

8º. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de o aglomerante conter cerca de 20 partes em peso de resina de esterimida modificada.

9º. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o aglomerante conter resina epoxídica termoendurecível e/ou resina de poliuretana e/ou resina de poliacetal.

10º. - Processo para a preparação de camadas de resistência, a partir de pastas para resistências eléctricas, obtidas de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se depositar uma pasta para resistências eléctricas, cuja fracção de aglomerante é pelo menos metade constituída por resina de melamina e resina de poliéster, (a) como uma camada espessa sobre um suporte intermédio, efectuando-se depois o termoendurecimento, seguido de uma laminagem inversa sobre o substrato definitivo ou (b) depositar-se a pasta para resistências eléctricas directamente sobre um substrato de folhas, efectuando-se depois o termoendurecimento da camada espessa.

11º. - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de se utilizar uma pasta para resistências eléctricas cujo aglomerante contém até 50% de resina de esterimida.

Lisboa, 28 de Setembro de 1989



ENG. RUBEN MARQUES GRANJA GARCIA

Proposto do

ENG. RUBEN MARQUES GRANJA GARCIA

Agente oficial da Propriedade Industrial

R E S U M O

A invenção refere-se a um processo para a preparação de pastas para resistências eléctricas que consiste em misturar um aglomerante polimérico com partículas dispersas condutoras da electricidade, dissolvente e aditivos, em que mais de metade das matérias sólidas do aglomerante polimérico é constituído por uma mistura de:

- a) resina de melamina totalmente eterificada;
- b) resina de poliéster que contém grupos hidróxilo; e
- c) um catalisador ácido.

Descreve-se também a preparação de camadas de resistência electricamente estáveis no intervalo de temperaturas de -55^oC a +160^oC e resistentes às substâncias orgânicas, tais como combustíveis e óleos, a partir das pastas para resistências eléctricas da presente invenção.