



(19) 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

*[Handwritten signature]*

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 RESIS-  
TÊNCIAS ELÉCTRICAS E DE CAMADAS RESISTENTES OBTI-  
DAS 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 resistên-  
cias eléctricas feitas de aglomerantes poliméricos com partícu-  
las condutoras da electricidade nelas dispersas, dissolventes  
e aditivos. A presente invenção refere-se, além disso, a cama-  
das resistentes preparadas a partir das referidas pastas.

São conhecidas pastas poliméricas de película espes-  
sa para resistências, cujo aglomerante é um polímero termoplás-  
tico (vidé, a referência bibliográfica IEE Productronic, 29º.  
ano, 1984, Nºs. 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 fu-  
são 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 desenvolvi-  
mento de calor e de uma pressão para a laminagem inversa da ca-  
mada de um suporte intermédio com um substrato definitivo amole-  
cem a fracção termoplástica do aglomerante e sujam a camada.

São também conhecidas massas para resistências com um componente aglomerante duroplástico (vide IEE Productronic, 29º ano, 1984, N.ºs. 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 compreende 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 alquílica 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 hidróxilo; e
- c) um catalisador ácido.

A fracção de resina de melamina garante a estabilidade desejada no intervalo de temperaturas de  $-55^{\circ}\text{C}$  a  $+160^{\circ}\text{C}$ . Devido à utilização de resina de melamina completamente eterificada con segue-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  $110^{\circ}\text{C}$ . Para temperaturas inferiores a  $110^{\circ}\text{C}$ , o catalisador tem, devido ao bloqueamento, um pH preponderantemente neutro. A reticulação da resina de melamina não se inicia, portanto, ainda a essas temperaturas. Isto 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  $+4^{\circ}\text{C}$  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  $230^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, realiza-se uma laminagem inversa no substrato definitivo, que é de poliéster ou de resina epoxídica.

Mas é também possível colocar a paste 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 resistências 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 mo 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 esterificada;

20 partes em peso de resina de poliéster que contém 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 escolhi dos. 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 contem 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 ionogénico bloqueado.

3º. - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo facto de as partículas condutoras da electricidade 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.º RUBEN MARQUES GRANJA GARCIA

Proposto do

ENG.º RUBEN MARQUES GRANJA GARCIA

Agente oficial de 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  $-55^{\circ}\text{C}$  a  $+160^{\circ}\text{C}$  e resistentes às substâncias orgânicas, tais como combustíveis e óleos, a partir das pastas para resistências eléctricas da presente invenção.