



⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**31.08.94 Patentblatt 94/35**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **H01C 17/06, H01C 10/30**

②① Anmeldenummer : **90108782.5**

②② Anmeldetag : **10.05.90**

⑤④ **Zur Erzeugung elektrischer Widerstandsschichten geeignete Widerstandspaste und aus ihr hergestellte Widerstandsschicht.**

③① Priorität : **24.05.89 DE 3916921**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**28.11.90 Patentblatt 90/48**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**31.08.94 Patentblatt 94/35**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT DE ES FR GB IT SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 223 355**  
**US-A- 2 405 449**  
**US-A- 3 686 139**  
**US-A- 3 930 822**

⑦③ Patentinhaber : **Preh-Werke GmbH & Co. KG**  
**An der Stadthalle**  
**D-97616 Bad Neustadt (DE)**

⑦② Erfinder : **Ambros, Peter, Dipl.-Chem.**  
**Am Wacholderrain 12**  
**D-8741 Leutershausen (DE)**  
Erfinder : **Budig, Walter**  
**Buchenweg 1**  
**D-8741 Wülfershausen (DE)**

**EP 0 399 295 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine zur Erzeugung elektrischer Widerstandsschichten geeignete Widerstandspaste aus härtbarem, polymerem Bindemittel mit mindestens einem darin eindispersierten, elektrisch leitenden Pigment und mit Lösungsmitteln. Die Erfindung betrifft weiterhin eine aus dieser Widerstandspaste angefertigte Widerstandsschicht.

Eine gattungsgemäße Widerstandspaste ist aus der DE-OS 31 48 680 bekannt. Auch die US-PS 3 686 139 beschreibt in mehreren Beispielen solche Widerstandspasten und jeweils daraus zu erzeugende Widerstandsschichten. Um die Abriebbeständigkeit einer Widerstandsschicht hinsichtlich eines kontaktierenden Schleifkontaktes zu verbessern, werden für diese Widerstandspasten ausgewählte härtbare Polymere als Bindemittel vorgeschlagen.

Einen anderen Weg zur Erhöhung der Abriebbeständigkeit bei Widerstandsschichten weist die DE-OS 36 38 130. Sie verbessert die Reibeigenschaften durch Beimengung zusätzlicher Mittel in die Widerstandspaste.

Um den Abrieb von Widerstandsschichten zu verringern ist weiterhin die Verwendung von Pyropolymeren als elektrisch leitendes, in das polymere Bindemittel der Widerstandspaste einzudispersierendes Pigment bekannt (EP-OS 0 112 975). Dabei handelt es sich um harte, feuerfeste Trägerpartikel, z.B. aus Aluminiumoxyd, die aus der Gasphase pyrolytisch bekohlt sind. Bei solchen Widerstandsschichten erhöht sich nach Abrieb der Bekohlung durch den Schleifkontakt infolge der dielektrischen Trägerpartikel der Kontaktwiderstand. Widerstandsschichten mit, mit pyrolytischem Kohlenstoff beschichteten Teilchen als Leitpigment sind auch aus der DE-AS 28 12 497 bekannt, wobei dem polymeren Bindemittel bedarfsweise weitere Leitpigmente, wie z.B. Ruß, Graphit, Nickel usw., zusätzlich beizumengen sind.

Nach der DD-PS 213 782 sind die Eigenschaften polymerer Widerstandsschichten allgemein zu verbessern, wenn als Leitpigment anstelle der gemeinhin verwendeten Kohlenstoffe, wie z.B. Ruß oder Graphit, ein Sondergraphit benutzt wird. Der vorgeschlagene Sondergraphit wird durch Chlorierung von Carbiden bei höheren Temperaturen erzeugt.

Nach dem Verfahren der DE-OS 27 18 308 erhält man glasartigen Kohlenstoff als Pulver mit Korngrößen unter 50 µm. Der pulverförmige, glasartige Kohlenstoff ist gemäß den Hinweisen als Schleifmittel, als Füllstoff zur Erhöhung der Rutschfestigkeit von Reifen, oder zur Herstellung von keramischen Formkörpern verwendbar.

Für die Lebensdauer einer Anordnung, bestehend aus einer Widerstandsschicht und einem mit der Widerstandsschicht zusammenwirkenden Schleifkontakt, ist die Abriebbeständigkeit der Widerstandsschicht ein wesentliches Merkmal. Nicht abriebbe-

ständige Widerstandsschichten verlieren an Substanz und verändern dadurch ihren elektrischen Wert. Abgeriebene Schicht beeinflusst die Kontaktfähigkeit des Schleifkontaktes. Für einige Anwendungen, vor allem auf dem Gebiet der Sensorik, ist die im Stand der Technik erzielbare Abriebbeständigkeit von Widerstandsschichten noch nicht ausreichend.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Widerstandspaste der eingangs beschriebenen Art vorzuschlagen, mit der eine elektrische Widerstandsschicht mit verbesserter Abriebbeständigkeit und mit verbesserter Stabilität gegenüber Umgebungseinflüssen herstellbar ist. Die Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als elektrisch leitendes Pigment ein glasartiger Kohlenstoff verwendet ist.

Es ist außerdem Aufgabe der Erfindung, eine Widerstandsschicht mit den genannten, verbesserten Eigenschaften vorzuschlagen. Die Aufgabe ist dadurch gelöst, daß die Widerstandsschicht aus einer der vorgeschlagenen Widerstandspasten erstellt ist.

Der erfindungsgemäß als elektrisch leitendes Pigment benutzte glasartige Kohlenstoff ist seit langem bekannt (siehe "Zeitschrift für Werkstofftechnik", Jahrgang 15, S. 331-338). Glasartiger Kohlenstoff ist ein sehr spezieller Kohlenstoff mit einer stark unorientierten, einer polymeren Vernetzung ähnlichen Knäuelstruktur und mit den mechanischen Eigenschaften von Glas. Seine enorme, mit Diamant vergleichbare Härte, seine glatte und quasi porenfreie Oberfläche und seine Isotropie sind herausragende Eigenschaften, die den glasartigen Kohlenstoff beispielsweise von sonstigen amorphen oder kristallin strukturierten Kohlenstoffen unterscheiden. Aus glasartigem Kohlenstoff werden beispielsweise Laborgeräte, Rotoren für Turbolader in der Kraftfahrzeugtechnik oder auch Werkzeuge zur Bearbeitung von Glas erzeugt.

Die Verwendung von glasartigem Kohlenstoff als elektrisch leitendes Pigment einer Widerstandspaste erscheint zunächst wegen der großen Härte, der Korngröße und wegen der sich im Versuch zeigenden mangelhaften Benetzbarkeit bzw. Dispersierfähigkeit wenig nützlich. Überwindet man diese Bedenken sowie die Widrigkeiten in der Aufbereitung und Verarbeitung, z.B. durch eine erhebliche Steigerung des herkömmlichen Aufwandes, so erhält man aus einer solchermaßen pigmentierten Widerstandspaste eine abriebbeständige Widerstandsschicht. Nach einer 250 Stunden andauernden Beanspruchung der Widerstandsschicht durch einen mit 40 HZ frequentierenden Schleifkontakt war kein nachteiliger Abrieb zu erkennen. Das entspricht einer Verbesserung etwa um den Faktor 100. Es zeigte sich, daß übliche Bindemittel geeignet sind.

Gegenüber dem amorphen Kohlenstoff als übliches Leitpigment besitzt der glasartige Kohlenstoff eine glatte, porenfreie Oberfläche. Daraus mag sich die geringere Empfindlichkeit der erfindungsgemä-

ßen Widerstandsschicht gegen Umwelteinflüsse, insbesondere Feuchtigkeit, ableiten. Die Stabilität der elektrischen Werte der Widerstandsschicht unter dem Einfluß von Feuchtigkeit ist verbessert.

Um Widerstandsschichten mit unterschiedlichem Flächenwiderstand zu erhalten, verändert man den Kohlenstoffanteil der Widerstandspaste. Üblicherweise variiert der Anteil an glasartigem Kohlenstoff zwischen 5 und 80 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffanteil des Bindemittels.

Zur Anhebung der Mikrolinearität der mit der Paste zu erzeugenden Widerstandsschicht sind diverse Möglichkeiten einzeln oder kombiniert nutzbar. So ist es beispielsweise von Vorteil, die Korngröße des glasartigen Kohlenstoffes unter 50µm zu wählen. Ganz besonders vorteilhaft ist die Verwendung von gerundetem oder kugelförmigem glasartigem Kohlenstoff mit gemischter Korngröße, deren Durchschnittswert jedoch unter 30µm liegen sollte. Weitere elektrisch leitende Pigmente, insbesondere Ruß, Graphit, Silber, Nickel, einzeln oder kombiniert, können eindispersiert sein. Für Widerstandsflächen mit geringerer, spezifischer Leitfähigkeit bietet sich infolge der Pigmentverdünnung eine zusätzliche Pigmentierung der Widerstandspaste mit relativ hochohmigen Leitzpigmenten an.

Bei geringer spezifischer Leitfähigkeit der mit der Paste zu erzeugenden Widerstandsschicht kann sich eine Füllpigmentierung mit abriebfestem, isolierendem Material empfehlen. Dies insbesondere dann, wenn der Anteil des polymeren Bindemittels an der Oberfläche der erzeugten Widerstandsschicht gering sein soll. Als Füllpigment eignen sich Titandioxyd, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Siliziumoxyd, Talkum, Kaolin, Bariumsulfat, Zinksulfid und weitere.

Wird der glasartige Kohlenstoff vor seiner Einarbeitung in das Bindemittel pyrolytisch bekohlt, d.h. mit aus der Gasphase pyrolytisch gewonnenem Kohlenstoff beschichtet, verliert er seine abstoßende Eigenschaft und läßt sich problemfrei benetzen und eindispersieren.

Die aus der Widerstandspaste erzeugte elektrische Widerstandsschicht ist abriebfest und erhöht resistent gegen Umgebungseinflüsse.

Nachfolgend ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. In diesem Beispiel setzt sich die fertige Widerstandspaste aus folgenden Stoffen zusammen:

20 Gewichtsanteile gelöstes, vollverethertes Melaminharz

9 Gewichtsanteile gelöstes, gesättigtes Polyesterharz

10 Gewichtsanteile gelöstes, modifiziertes Esterimidharz

61 Gewichtsanteile glasartiger Kohlenstoff

3 Gewichtsanteile eines sauren Katalysators.

Die grob vermischten Bestandteile der Rezeptur werden in einem Dreiwalzen-Walzenstuhl in drei

Durchgängen dispergiert. Die Dispersion wird nachfolgend auf Verarbeitungsviskosität eingestellt. Dies ist beispielsweise für die Siebdruckverarbeitung anhand von Butylcarbitolacetat zu erreichen. Die fertige und für die Verarbeitung eingestellte Paste wird mittels einer Siebdruckeinrichtung auf ein elektrisch isolierendes und temperaturverträgliches Substrat als Film aufgebracht. Es erfolgt eine Aushärtung des Filmes über 1 Stunde bei 230°C. Danach ist die erfindungsgemäße Widerstandsschicht fertiggestellt. Kommt eine andere Verarbeitungsweise der Widerstandspaste in Betracht, z.B. Gießen, Ziehen, Sprühen usw., dann ist die Verarbeitungsviskosität der gewählten Verarbeitung anzugleichen.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung ergibt im Endergebnis Widerstandsschichten, die sich insbesondere eignen als langlebiger, potentiometrischer Sensor in der Kraftstoffzufuhr von dieselbetriebenen Verbrennungsmotoren.

40 Gewichtsteile vollverethertes Melaminharz, 98%-ig

20 Gewichtsteile Polyesterharz, 50%-ig

20 Gewichtsteile gelöstes Polyamidimidharz, 44%-ig

20 Gewichtsteile Epoxyharz, 50%-ig

160 Gewichtsteile glasartiger Kohlenstoff

15 Gewichtsteile saurer Katalysator

Ein anderes Ausführungsbeispiel führt zu Widerstandsschichten, z.B. für elastische Substrate mit verbesserter elektrischer Homogenität.

8 Gewichtsteile Phenolharz

5 Gewichtsteile epoxymodifiziertes Phenolharz

5 Gewichtsteile Epoxyharz

8,5 Gewichtsteile Isophorone

34,5 Gewichtsteile glasartiger Kohlenstoff, splitterförmig, Korngröße < 30µm

34,5 Gewichtsteile glasartiger Kohlenstoff, kugelförmig, Korngröße < 20µm

2 Gewichtsteile Flamm-Ruß

10 Gewichtsteile Methyl-Aethyl-Keton

Es ist anzumerken, daß grundsätzlich alle Mitglieder aus der Familie der härtbaren Harze als Bindemittel für die erfindungsgemäße Widerstandspaste bzw. -schicht auch modifiziert bzw. kombiniert geeignet sind. Typische Harze aus dieser Familie sind

beispielsweise Alkyde, Epoxyde, Melamine, Polyacrylate, Polyester, Polyimide, Polyphenole, Polyurethane und weitere.

daß als das mindestens eine elektrisch leitende

Pigment ein glasartiger Kohlenstoff verwendet ist.

2. Widerstandspaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an glasartigem Kohlenstoff 5 bis 80 Prozent des Gewichtes des Feststoffanteiles des Bindemittels beträgt. 5
3. Widerstandspaste nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des glasartigen Kohlenstoffes kleiner 50µm ist. 10
4. Widerstandspaste nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der glasartige Kohlenstoff gerundet oder kugelförmig ist. 15
5. Widerstandspaste nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß weitere elektrisch leitende Pigmente, insbesondere Ruß, Graphit, Silber, Nickel, einzeln oder kombiniert eindispersiert sind. 20
6. Widerstandspaste nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß abriebfeste, isolierende Füllpigmente eindispersiert sind. 25
7. Widerstandspaste nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der glasartige Kohlenstoff mit pyrolytischem Kohlenstoff beschichtet ist. 30
8. Widerstandsschicht, angefertigt aus einer Widerstandspaste gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 7. 35

#### Claims

1. Resistance paste suitable for the production of electrical resistance layers, consisting of hardenable polymeric bonding agents having at least one electrically conductive pigment dispersed therein, and solvents, characterised in that a glassy carbon is used as the at least one electrically conductive pigment. 45
2. Resistance paste according to claim 1, characterised in that the glassy carbon content is 5 to 80% of the weight of the solid content of the bonding agent. 50

3. Resistance paste according to claim 1 or 2, characterised in that the grain size of the glassy carbon is less than 50µm. 55
4. Resistance paste according to claim 3, characterised in that the glassy carbon is rounded or spherical.
5. Resistance paste according to one of claims 1 to 4, characterised in that further electrically conductive pigments, in particular carbon black, graphite, silver and nickel, are dispersed individually or in combination therein.
6. Resistance paste according to one of claims 1 to 5, characterised in that abrasion-resistant insulating filler pigments are dispersed therein.
7. Resistance paste according to one of claims 1 to 6, characterised in that the glassy carbon is coated with pyrolytic carbon.
8. Resistance layer prepared from a resistance paste according to one of claims 1 to 7.

#### Revendications

1. Pâte résistive convenant bien pour produire des couches électriquement résistives, pâte formée à partir d'un liant polymère durcissable dans lequel est incorporé en dispersion au moins un pigment électriquement conducteur et comportant des solvants, pâte caractérisée en ce que l'on utilise, à titre d'au moins un pigment électriquement conducteur, un carbone vitreux. 45
2. Pâte résistive selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion du carbone vitreux est de 5 à 80 % du poids de la fraction solide du liant. 50
3. Pâte résistive selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la grosseur des grains du carbone vitreux est inférieure à 50 µm.
4. Pâte résistive selon la revendication 3, caractérisée en ce que le carbone vitreux est arrondi ou en forme de sphères.
5. Pâte résistive selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que d'autres pigments élec-

triquement conducteurs, notamment du noir de fumée, du graphite, de l'argent, du nickel sont incorporés et dispersés, isolément ou en combinaison.

6. Pâte dispersive selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que des pigments isolants de charge, résistant bien à une usure par frottement, sont incorporés par dispersion dans la pâte.

5

10

7. Pâte résistive selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le carbone vitreux est recouvert de carbone pyrolytique.

15

8. Couche résistive, produite à partir d'une pâte résistive selon l'une des revendications 1 à 7.

20

25

30

35

40

45

50

55