



URZĄD  
PATENTOWY  
RP

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 87 09 01 (P. 267557)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 89 03 06

Opis patentowy opublikowano: 1992 02 28

Int. Cl.<sup>5</sup> C09D 5/25  
C08L 63/02

CZYTELNIA  
OGÓLNA

**Twórcy wynalazku:** Zygmunt Specjał, Wiesław Szeja, Zbigniew Pruszowski,  
Andrzej Koszorek, Tadeusz Bieg, Adam Rojek,  
Alojzy Heinze, Władysław Kucharczyk, Marian Gajewski,  
Bogusław Kawalec

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice (Polska);  
Centrum Naukowo-Produkcyjne Mikroelektroniki Hybrydowej  
i Rezystorów „Unitra-Telpod”.  
Kraków (Polska)

### Sposób wytwarzania lakierów elektroizolacyjnych na bazie dianowych żywic epoksydowych stosowanych jako powłoki ochronne rezystorów warstwowych stałych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lakierów elektroizolacyjnych na bazie dianowych żywic epoksydowych, stosowanych jako powłoki ochronne rezystorów warstwowych stałych.

Znane jest stosowanie dianowych żywic epoksydowych w celu wytwarzania lakierów elektroizolacyjnych oraz stosowanie jako utwardzaczy do dianowych żywic epoksydowych amin i poliamin alifatycznych i aromatycznych ich adduktów z dianowymi żywicami epoksydowymi oraz bezwodników kwasów alifatycznych, aromatycznych poliaminoamidów czy imidazoli. Do utwardzania żywic epoksydowych stosuje się również fenylenodiaminy oraz ich pochodne. (Zbigniew Brojer, Zofia Hertz, Piotr Penczek: Żywice epoksydowe WNT, 1982, str. 170-177, 208-221, 333-369).

Znane jest również stosowanie jako przyspieszaczy utwardzania trzeciorzędowych amin alifatycznych i aromatycznych oraz tzw. zasad Mannicha odznaczających się szczególną aktywnością z uwagi na obecność grupy fenolowej pełniącej rolę kokatalizatora. W celu obniżenia ich aktywności co wiąże się z wydłużeniem czasu życia kompozycji po zmieszaniu wszystkich składników, opracowano również sposoby modyfikacji ich aktywności bądź to przez zablokowanie części aktywnych grup funkcyjnych, jak to wynika z opisu patentowego USA nr 2 928 807 przez utworzenie kompleksu rozkładającego się z wydzieleniem przyspieszacza dopiero w temperaturze utwardzania kompozycji. Bardzo silnymi przyspieszaczami tego procesu są również fosforyn trójfenylowy czy sole litu.

Innym sposobem skrócenia czasu utwardzania kompozycji znanym z polskiego opisu patentowego nr 61 855 jest stosowanie dwumetyloaniliny jako przyspieszacza.

Znane jest również z polskich opisów patentowych nr 96 103 i 101 077 stosowanie w kompozycjach aktywnych czyli zawierających grupy epoksydowe rozcieńczalników. Służą one do obniżenia lepkości kompozycji, a dzięki możliwości wbudowania się w sieć przestrzenną lakieru polepszają jego własności elektroizolacyjne po utwardzeniu. Rozcieńczalniki te zawierają jedną lub wiele grup epoksydowych na bazie pochodnych alkoholi alifatycznych aromatycznych czy aniliny.

Znane są również z polskich opisów patentowych nr 60 756 i nr 78 042 kompozycje zawierające środki uelastyczniające takie jak tiokole, polietera czy aminoetera. Innymi składnikami lakierów elektroizolacyjnych znanymi z polskiego opisu patentowego nr 63 923 mogą być wypełniacze takie jak np. tytanian wapnia dający wysoką stałą dielektryczną kompozycji. Dodatkowymi składnikami kompozycji są pigmenty o powierzchni właściwej rzędu  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  i powyżej nadające kompozycjom własności tiksotropowe umożliwiające nakładanie lakierów na różnie zorientowanych powierzchniach.

W zależności od stosowanych rodzajów dianowych żywic epoksydowych o różnym stopniu polimeryzacji oraz różnych typów utwardzaczy otrzymuje się wiele typów lakierów elektroizolacyjnych różniących się rezystancją właściwą, parametrami procesu utwardzania, temperaturą zeszklenia, odpornością na agresywne chemikalia oraz stałe i zmienne czynniki klimatyczne czy wreszcie odpornością na wysokie napięcie elektryczne i prądy pełzające.

Wytworzenie lakieru elektroizolacyjnego o wymaganych parametrach i nadającym się do nanoszenia i utwardzenia na rezystorach na automatycznej linii produkcyjnej o ściśle określonym reżimie technologicznym wymagającym czasu utwardzania lakieru poniżej 190 sekund w temperaturze maksimum  $165^\circ\text{C}$ , przy czym w celu umożliwienia ciągłej pracy linii lakier winien charakteryzować się lepkością w zakresie 1-5 Pa, indeksem tiksotropowym 6-8 oraz stabilnością po zmieszaniu z utwardzaczem uniemożliwiającym zmianę jego reologii w czasie minimum 24 godzin w temperaturze  $20\text{-}30^\circ\text{C}$  oraz temperaturze zeszklenia utwardzonego lakieru minimum  $150^\circ\text{C}$  i rezystancji właściwej rzędu  $10^{15} \text{ Om}\cdot\text{cm}$  nie jest możliwe do zrealizowania, uwzględniając aktualny stan techniki.

Stosowanie bowiem jako utwardzaczy amin alifatycznych lub poliamin bądź też ich adduktów z dianowymi żywicami epoksydowymi, nie pozwala na osiągnięcie wymaganych temperatur zeszklenia utwardzonego lakieru, co powoduje rozlewanie się i zacieranie konturów naniesionej w końcowym etapie farby kodującej. W wypadku stosowania amin aromatycznych bądź bezwodników aromatycznych osiąga się wymagane temperatury zeszklenia lecz czas utwardzania lakieru jest zbyt długi co uniemożliwia ich zastosowanie, zaś dodatek przyspieszaczy na bazie alkoholu alifatycznych lub aromatycznych amin trzeciorzędowych skraca co prawda czas utwardzania lakieru do wymaganych parametrów lecz równocześnie obniża ich trwałość uniemożliwiając ciągłą pracę linii. Stosowanie innych utwardzaczy typu poliaminamidów, imidazoli czy dwucyjanodwuamidu również nie pozwala na osiągnięcie bądź to wymaganego czasu utwardzenia bądź to wymaganej trwałości czy temperatury zeszklenia.

Stosowanie jako utwardzaczy fenylenodiamin daje zaś kompozycję o niezadawalającej reaktywności uniemożliwiającą wytwarzanie warstwy ochronnej na automatycznej wysokowydajnej linii do hermetyzacji rezystorów warstwowych. Osiągnięcie temperatury zeszklenia rzędu  $160^\circ\text{C}$  wymaga dla tego typu utwardzaczy wydłużenia czasu utwardzania co obniża zdecydowanie wydajność procesu technologicznego. Pożądaney reaktywności kompozycji nie można również uzyskać stosując addukty amin aromatycznych w szczególności fenylenodiamin z żywicami epoksydowymi co wykazały badania własne autorów niniejszego rozwiązania.

Sposób wytwarzania lakierów elektroizolacyjnych według wynalazku na bazie dianowych żywic epoksydowych, z utwardzaczem typu adduktu poliamin alifatycznych z dianowymi żywicami epoksydowymi, rozcieńczalnikami aktywnymi i pigmentami charakteryzuje się tym, że stosuje się dianową żywicę epoksydową o masie cząsteczkowej 900-2600 i liczbie epoksydowej 0,03-0,22, a jako rozcieńczalnik aktywny mieszaninę zawierającą eter krezylowo-glicydyłowy, butyloglicydyłowy, 2-etyloheksyloglicydyłowy lub ich dowolne mieszaniny, 1,4 diglicydową pochodną hydrochinonu oraz di, tri i tetra pochodną meta i para fenylenodiaminy lub ich dowolne mieszaniny. Pochodne fenylenodiaminy stanowią 5-50% wagowych całej ilości rozcieńczalnika.

Według wynalazku roztwarza się 1 część wagową dianowej żywicy epoksydowej w 0,5-1,5 części wagowej rozcieńczalnika aktywnego w temperaturze  $80\text{-}110^\circ\text{C}$  w czasie 30-60 minut, a po

wystudzeniu kompozycji dodaje pigmentu w ilości 0,1-0,4 części wagowej o powierzchni właściwej powyżej  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , a następnie rozciera się dodatkowo kompozycję do granulacji poniżej 5 mikrometrów i dodaje 0,5-1,0 części wagowej utwardzacza.

Korzystnie jest stosować w kompozycji dodatek przyspieszacza wytworzonego na bazie trzeciorzędowych amin alifatycznych lub aromatycznych w ilości 0,003-0,02 części wagowej oraz bezwodnikowego środka utwardzającego w ilości 0,005-0,10 części wagowych.

Ponieważ własności pochodnych epoksydowych fenylenodiamin nie są dotychczas nigdzie opisane, nie można przewidzieć reaktywności i parametrów fizykochemicznych opisanej kompozycji epoksydowej stanowiącej lakier elektroizolacyjny. W związku z tym istotnym jest dobranie takiej ilości poszczególnych komponentów rozcieńczalnika aktywnego aby uzyskać jednocześnie wymaganą reologię kompozycji przy zachowaniu jej reaktywności i temperatury zeszklenia po jej utwardzeniu. Bez stosowania jako dodatku w rozcieńczalniku opisanych pochodnych fenylenodiamin nie można nawet stosując tak reaktywne przyspieszacze jak 2,4,6-tri(dimetyloaminometylo)fenol uzyskać wymaganej reaktywności przy obniżeniu trwałości kompozycji po wymieszaniu z utwardzaczem, co wykazały badania autorów wynalazku.

Poniżej podano przykłady wytworzenia żywicy elektroizolacyjnej wraz z niektórymi jej własnościami.

**Przykład I.** Lakier elektroizolacyjny na bazie dianowych żywic epoksydowych sporządzono o składzie: 1 części wagowej żywicy epoksydowej o masie cząsteczkowej 1400 i liczbie epoksydowej 0,12; 1 części wagowej adduktu trójetylenoczeroaminy z żywicą epoksydową o masie cząsteczkowej 900 i liczbie epoksydowej 0,20; 0,7 części wagowej eteru fenylowo-glicydyłowego: 0,1 części wagowej N,N,N',N', tetraglicydylo-p-fenylenodiaminy (liczba epoksydowa 1,80-1,95); 0,15 części wagowej pigmentu beżowego o granulacji poniżej 5 mikrometrów. Lakier ten charakteryzuje się lepkością 2,0-2,5 Pxs, indeksem tiksotropowym 6-7 oraz czasem utwardzania 18 sekund w temperaturze  $165^\circ\text{C}$ . Otrzymane na linii automatycznej rezystory pokryte wstępną warstwą fenolowego lakieru elektroizolacyjnego oraz dwoma warstwami lakieru wytworzonego w sposób według wynalazku charakteryzowały się w próbie napięciowej odpornością rzędu 900-1200 V wobec 300-500 przy stosowaniu dotychczasowych lakierów krajowych. Lakier charakteryzuje się żywotnością 5-7 dnia w temperaturze  $20-35^\circ\text{C}$ .

**Przykład II.** Lakier elektroizolacyjny na bazie dianowych żywic epoksydowych sporządzono w identyczny sposób jak w przykładzie I, zmieniając jedynie skład aktywnego rozcieńczalnika. Aktywny rozcieńczalnik sporządzono mieszając 0,7 części wagowych eteru dwuglicydyłowego; 1,4 dihydrobenzenu; 0,2 części wagowych tetraglicydylo-p-fenylenodiaminy i 0,1 części wagowych diglicydylo-m-fenylenodiaminy. W efekcie korekty składu rozcieńczalnika podniesiono temperaturę zeszklenia lakieru elektroizolacyjnego z  $150^\circ\text{C}$  do  $165^\circ\text{C}$  (oznaczenie derywatograficzne metodą różnicowej analizy termicznej DTA).

**Przykład III.** Lakier elektroizolacyjny na bazie dianowych żywic epoksydowych o składzie jak w przykładzie I, aktywowano przez dodatek przyspieszacza (eter triglicydyłowy trietanoloaminy) w ilości 0,006 części wagowych, przy czym, aby nie dopuścić do przyspieszania żelowania kompozycji w temperaturze pokojowej, stosowano kwaśny ester bezwodnika ftalowego z n-butanolem w ilości 0,025 części wagowych. Uzyskano skrócenie czasu utwardzania do 150 sekund bez pogorszenia żywotności lakieru.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lakierów elektroizolacyjnych stosowanych jako powłoki ochronne rezystorów warstwowych stałych na bazie dianowych żywic epoksydowych z utwardzaczami typu adduktów poliamin alifatycznych z dianowymi żywicami epoksydowymi rozcieńczalnikami aktywnymi i pigmentowymi, **znamienny tym**, że stosuje się dianową żywicę epoksydową o masie cząsteczkowej 900-2600 i liczbie epoksydowej 0,03-0,22, a jako rozcieńczalnik aktywny mieszaninę zawierającą eter krezylo-glicydyłowy, butylo-glicydyłowy, 2-etyloheksyloglicydyłowy lub ich dowolne mieszaniny, 1,4 diglicydyłową pochodną hydrochinonu oraz di, tri i tetra pochodna meta i parafenylenodiaminy, lub ich dowolne mieszaniny w ilości 5-50% wagowych licząc na całą

ilość rozcieńczalnika, przy czym 1 część dianowej żywicy epoksydowej roztwarza się w temperaturze 80-110°C w czasie 30-60 minut w 0,5-1,5 części wagowej aktywnego rozcieńczalnika, a po wystudzeniu kompozycji do temperatury pokojowej dodaje się pigment w ilości 0,1-0,4 części wagowej o powierzchni właściwej powyżej 200 m<sup>2</sup>/g, a następnie rozciera się dodatkowo kompozycję do granulacji poniżej 5 mikrometrów i dodaje 0,5-1,0 części wagowej utwardzacza.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się dodatek przyspieszacza wytworzonego na bazie trzeciorzędowych amin alifatycznych lub aromatycznych w ilości 0,003-0,02 części wagowej oraz bezwodnikowego środka utwardzającego modyfikującego aktywność przyspieszacza w ilości 0,005-0,10 części wagowych.