



21 Numer zgłoszenia: 277197

22 Data zgłoszenia: 13.01.1989

51 IntCl⁵:
C08G 59/42
C09D 5/25

CZYTELNIA
OGÓLNA

54

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

43 Zgłoszenie ogłoszono:
23.07.1990 BUP 15/90

45 O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.1992 WUP 12/92

73 Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego,
Gliwice, PL
Centrum Naukowo - Produkcyjne
Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów
Krakowskie Zakłady Elektroniczne,
Kraków, PL

72 Twórcy wynalazku:
Zygmunt Specjał, Gliwice, PL
Wiesław Szeja, Gliwice, PL
Marian Gajewski, Kraków, PL
Alojzy Heinze, Kraków, PL
Lesław Kucharczyk, Kraków, PL
Andrzej Koszorek, Gliwice, PL
Tadeusz Bieg, Gliwice, PL
Bogusław Kawalec, Cieszyn, PL
Feliksa Paluch, Cieszyn, PL
Zbigniew Pruszowski, Rybnik, PL

57

1. Sposób wytwarzania emalii elektroizolacyjnych stosowanych jako powłoki ochronne rezystorów warstwowych stałych na bazie dianowych żywic epoksydowych, z utwardzaczem typu bezwodnikowego, rozcieńczalnikami aktywnymi i pigmentami, **znamienny tym**, że stosuje się dianową żywicę epoksydową o masie cząsteczkowej 400-600 i liczbie epoksydowej 0,56-0,40 z dodatkiem eteru diglicydylowego dianu, a jako rozcieńczalnik aktywny mieszaninę jedno i wieloglicydylowych pochodnych terpineoli i terpinów, zaś jako utwardzacz 50-80% roztwór mikronizowanego do wielkości ziaren poniżej 20 μm proszku bezwodników aromatycznych w terpineolach.

SPÓSÓB WYTWARZANIA EMALII ELEKTROIZOLACYJNYCH STOSOWANYCH JAKO POWŁOKI
OCHRONNE REZYSTORÓW WARSTWOWYCH STAŁYCH NA BAZIE DIANOWYCH ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania emalii elektroizolacyjnych stosowanych jako powłoki ochronne rezystorów warstwowych stałych na bazie dianowych żywic epoksydowych, z utwardzaczem typu bezwodnikowego, rozcieńczalnikami aktywnymi i pigmentami, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się dianową żywicę epoksydową o masie cząsteczkowej 400-600 i liczbie epoksydowej 0,56-0,40 z dodatkiem eteru diglicydylowego dianu, a jako rozcieńczalnik aktywny mieszaninę jedno i wieloglicydylowych pochodnych terpineoli i terpinów, zaś jako utwardzacz 50-80% roztwór mikro-nizowanego do wielkości ziaren poniżej 20 um proszku bezwodników aromatycznych w terpineolach.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się w kompozycji na 1 część wagową dianowej żywicy epoksydowej, 0,1-0,3 eteru diglicydylowego dianu, 0,3-1,0 części wagowej utwardzacza, 0,1-0,5 części wagowej pigmentu o powierzchni właściwej powyżej 200m²/g, oraz 0,3-0,8 części wagowej rozcieńczalnika zawierającego 70-100% części wagowej eterów monoglicydylowych terpineoli i 0-30% części wagowej eterów diglicydylowych terpinów.

* * *

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

Znane jest stosowanie dianowych żywic epoksydowych w celu wytworzenia emalii elektroizolacyjnych, oraz stosowanie jako utwardzaczy do dianowych żywic epoksydowych amin i poliamin alifatycznych i aromatycznych, a także ich adduktów z dianowymi żywicami epoksydowymi, oraz bezwodników kwasów alifatycznych, aromatycznych oraz poliaminoamidów czy imidazoli /Zbigniew Brojer, Zofia Hertz, Piotr Penczek, Żywice epoksydowe, WNT, 1982, str 338-347/.

Znane jest stosowanie jako przyspieszaczy procesu utwardzania dianowych żywic epoksydowych trzeciorzędowych amin alifatycznych i aromatycznych. W celu wydłużenia czasu potrzebnego na zżelowanie kompozycji w temperaturze pokojowej obniża się ich aktywność 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 w temperaturze utwardzania kompozycji. Bardzo silnymi przyspieszaczami procesu utwardzania dianowych żywic epoksydowych są również fosforyn trifenylowy czy sole litu.

Znane jest również z polskich opisów patentowych nr 96 103 i 101 077 stosowanie w kompozycjach zawierających dianowe żywice epoksydowe rozcieńczalników zawierających jedną bądź kilka grup epoksydowych. Rozcieńczalniki te obniżają lepkość kompozycji umożliwiając stosowanie emalii w warunkach produkcyjnych oraz poprawiają własności elektroizolacyjne emalii po utwardzeniu dzięki wbudowaniu się w sieć przestrzenną utwardzonej kompozycji. Rozcieńczalniki te wytwarza się na bazie alkoholi alifatycznych, aromatycznych /fenoli/ lub pochodnych aminowych.

Znane są ponadto z polskich opisów patentowych nr 60 756 i nr 78 042 kompozycje zawierające środki uelastyczniające takie jak tiokole, poliestery czy aminoetery. Innymi składnikami emalii elektroizolacyjnych są znane np z polskiego opisu patentowego nr 63 923 wypełniacze i pigmenty takie jak tytanian wapnia dający wysoką stałą dielektryczną kompozycji. Wypełniacze i pigmenty stosowane w tych kompozycjach winny charakteryzować się powierzchnią właściwą rzędu 100 m²/g co nadaje dodatkowo kompozycji własności tiksotropowe pożądane szczególnie w wielu rozwiązaniach technologicznych.

W zależności od stosowanych rodzajów dianowych żywic epoksydowych o różnym stopniu polimeryzacji oraz w zależności od stosowanego typu utwardzacza otrzymuje się wiele typów emalii elektroizolacyjnych różniących się rezystancją właściwą, parametrami procesu utwardzania, temperaturą zeszklenia, odpornością na agresywne chemikalia, wysokie napięcie elektryczne czy prądy pełzające.

Wytworzenie emalii elektroizolacyjnej stosowanej jako powłoka ochronna rezystorów warstwowych stałych, na automatycznej linii produkcyjnej o reżimie technologicznym narzucającym czas utwardzania emalii w temperaturze 160°C nie dłuższy niż 190s, lepkość emalii nie przekraczającą 5Pxs, stabilność po zmieszaniu wszystkich składników 24 godziny w temperaturze 20 - 25°C i rezystancją właściwą rzędu 10¹⁵ohmxcn po utwardzeniu emalii a także charakteryzującą się dodatkowo nietoksycznością /nie wywołującą uczuleń w wyniku kontaktu skóry z emalią/, oraz nie zawierającą lotnych /temperatura wrzenia do 200°C/ rozcieńczalników charakteryzującej się niepalnością w temperaturze zeszklenia powyżej 120°C nie jest jednak 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 temperatur zeszklenia powyżej 115°C, w wypadku stosowania amin aromatycznych bądź aromatycznych bezwodników kwasowych osiąga się wymagane temperatury zeszklenia lecz kosztem wzrostu do 240-300s czasu utwardzania w wymaganej temperaturze. Dodatek przyspieszaczy skraca czas utwardzania w temperaturze 160°C lecz żywotność kompozycji po zmieszaniu wszystkich składników maleje do kilku godzin. Nie można również jako rozcieńczalników aktywnych stosować glicydowych pochodnych fenoli z uwagi na ich toksyczność /występują uczulenia u osób bezpośrednio pracujących przy obsłudze linii/ zaś nietoksyczne glicydowe pochodne alkoholi alifatycznych stabilizują pracę emalii, lecz jednocześnie obniżają temperaturę zeszklenia, niezależnie od rodzaju stosowanego utwardzacza.

Sposób wytwarzania emalii elektroizolacyjnych według wynalazku na bazie dianowych żywic epoksydowych z utwardzaczem typu bezwodnikowego, rozcieńczalnikami aktywnymi i pigmentami charakteryzuje się tym, że stosuje się dianową żywicę epoksydową o masie cząsteczkowej 400-600 i liczbie epoksydowej 0,56-0,40 z dodatkiem eteru diglicydowego dianu, a jako rozcieńczalnik aktywny mieszaninę jedno i wieloglicydowych pochodnych terpineoli i terpinów, zaś jako utwardzacz 50-80% roztwór mikronizowanego do wielkości ziaren poniżej 20um proszku bezwodników aromatycznych w terpineolach.

Korzystnym jest użycie w kompozycji na 1 część wagową dianowej żywicy epoksydowej, 0,1-0,3 części wagowej eteru diglicydowego dianu, 0,3-1,0 części wagowej utwardzacza, 0,1-0,5 części wagowej pigmentu o powierzchni właściwej powyżej 200m²/g oraz 0,3-0,8 części wagowej rozcieńczalnika zawierającego 70-100% części wagowej eterów glicydowych terpineoli i 0-30% części wagowej eterów diglicydowych terpinów.

Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie emalii elektroizolacyjnej charakteryzującej się lepkością poniżej 5 Pxs, trwałością po zmieszaniu wszystkich komponentów minimum 24 godziny w temperaturze 25°C, a po utwardzeniu odpornością na agresywne chemikalia i rozpuszczalniki, stałe i zmienne czynniki klimatyczne, rezystancją rzędu 10¹⁵ohm, odpornością na przebicie rzędu 5-10 kV/mm oraz niepalnością i wysoką temperaturą zeszklenia rzędu 140-170deg w zależności od rodzaju utwardzacza. Emalia ta charakteryzuje się dodatkowo brakiem toksyczności.

Nieoczekiwanie okazało się, że stosowanie wymienionego powyżej składu rozcieńczalnika i utwardzacza przyspiesza proces utwardzania w 160°C z 300 do 150-180s dzięki reakcjom esteryfikacji terpineoli i eteryfikacji ich pochodnych epoksydowych przy czym reakcje te biegną równolegle. Poniżej podano przykłady wytworzenia emalii elektroizolacyjnej wraz z jej niektórymi własnościami nie wyczerpujące jednak zakresu stosowania wynalazku.

P r z y k ł a d I. Emalię elektroizolacyjną na bazie dianowych żywic epoksydowych sporządzono o składzie 1 część wagowa dianowej żywicy epoksydowej o masie cząsteczkowej 480 i liczbie epoksydowej 0,54, 0,2 części wagowe eteru diglicydowego dianu, 0,6 części wagowej

utwardzacza będącego mikronizowaną zawiesiną proszku bezwodnika kwasu ftalowego w terpineolu /zawierająca 20% terpineolu/ oraz 0,5 części wagowej rozcieńczalnika będącego eterem terpineolowo-glicydylowym, 0,4 części wagowej pigmentu /kolor beżowy/ o granulacji poniżej 20um. Emalia ta charakteryzuje się lepkością 4,5 Pxs trwałością po zmieszaniu wszystkich składników 30 godzin w temperaturze 25°C a po utwardzeniu w temperaturze 160°C w czasie 180s daje na korpusie rezystora odporną chemicznie niepalną powłokę ochronną o grubości około 0,1 mm dającą odporność na przebicie 750V. Temperatura zeszklenia utwardzonej kompozycji wynosi 140°C.

P r z y k ł a d II. W celu podniesienia temperatury zeszklenia i zwiększenia odporności elektrycznej na przebicie, emalię elektroizolacyjną sporządzono identycznie jak w przykładzie I zastępując jedynie utwardzacz na bazie bezwodnika kwasu ftalowego, utwardzaczem na bazie bezwodnika kwasu melitowego i zwiększając udział masy pigmentu do 0,5 części wagowej przy rozwinięciu dodatkowym jego powierzchni właściwej przez roztarcie go do 12-15um. Otrzymano kompozycję o reologii 5 Pxs trwałości 36 godzin w temperaturze 25°C zaś po jej utwardzeniu w identycznych warunkach, napięcie przebicia wzrosło do 900V a temperatura zeszklenia do 170°C.