



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 429.523	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 24.8.74.	

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES: (21) NUMERO 391.285	(22) FECHA 24 de agosto de 1.973	(23) PAIS EE.UU. de A.
(24) FECHA DE PUBLICIDAD	(25) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01C 7/02, C09D 5/24	(26) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(27) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR RESISTENCIAS DE CARBON LIBRES DE DISOLVENTE		
(28) SOLICITANTE (ES) GLCRE-UNION, INC		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE P.O. Box 591, Milwaukee, Wisconsin 53201, EE.UU. de A.		
(29) INVENTOR (ES) James Michael Hebert		
(30) TITULAR (ES)		
(31) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO		

**POOR
QUALITY**

La presente invención comprende un procedimiento para fabricar resistencias de carbón, libres de disolvente, caracterizado porque comprende, en una primera etapa, preparar una resina acilica termofijable, por reacción mediante condensación de ácido acrílico o metacrílico y un poliepóxido de una resina de fenolformaldehído; en una segunda etapa, combinar entre 35 y 70% en peso del producto de la etapa anterior con 3-60% en peso de un conductor de carbón y 0,1-2% en peso de un agente de curado orgánico; en una tercera etapa aplicar el producto obtenido de la etapa anterior a una base dieléctrica; y en una última etapa someter la base dieléctrica de la tercera etapa, debidamente aplicada, con el producto de la segunda etapa, a un curado térmico a una temperatura de al menos 371°C.

Esta invención proporciona una composición de recubrimiento eléctricamente resistiva, adaptable en especial para hacer una pantalla que se aplica a una base dieléctrica para la fabricación de resistencias y elementos eléctricos similares. Más en particular, esta invención se refiere a composiciones de recubrimiento plásticas, semejantes a la pintura, eléctricamente resistivas, compuestas de un material de pintura acrílica, termofijable, que se puede exponer al fuego sobre un substrato dieléctrico a una temperatura de la menos 371°C, de manera de proporcionar un material muy estable y de baja resistividad.

Los materiales de recubrimiento resistivos del tipo referido en esta invención se componen usualmente de resinas fenólicas, tales como las resinas novolak, las cuales se combinan con partículas conductoras, tal como carbón, para formar una composición de recubrimiento que se

5. puede aplicar a un sustrato dieléctrico como un componente de una resistencia fija o variable. En la técnica anterior, se pueden mezclar o copolimerizar resinas fenólicas con resinas epoxi y resinas fenólicas modificadas epoxi. Se han utilizado también las resinas epoxi dialilftalato y uretano.

10. Es práctica común aplicar carbón que contiene elementos resistivos a sustratos dieléctricos, en conjunción con pista u otros patrones metálicos mediante una aplicación con una pintura en un disolvente. Tales procedimientos requieren numerosas pasadas con el fin de aplicar suficiente cantidad de material sobre el sustrato. Además, los sistemas disolventes tienen un tiempo de endurecimiento dentro del recipiente relativamente corto de manera que el sistema deberá limpiarse a menudo si no se usa durante un largo periodo de tiempo. Los sistemas resistivos de carbón al presente disponibles que tienen altos valores resistivos y bajos valores resistivos se obtienen normalmente solo utilizando metales nobles costosos o metales preciosos tal como la plata. Ninguno de los sistemas resistivos de carbón de 15. los que se usan actualmente son estables a exposiciones de temperatura extrema, o donde hay alta humedad, resultan 20. lecturas de la resistencia con amplias variaciones.

25. La resistencia variable preferida en particular, en la cual la composición de esta invención se usa particularmente bien, se denomina por lo común como un sistema de control resistivo atenuador, tal como el que se emplea normalmente con equipo reproductor de sonido de alta fidelidad y estéreo. Se dispone una línea resistiva en forma de arco de más alta resistencia entre dos porciones de un material 30. de baja resistencia, por ejemplo plata. Las conexiones eléc-

5. tricas, se hacen a través de las porciones de plata, así también como a un contacto de doble conexión que lleva una entrada eléctrica común y se mueve sobre las porciones de plata. Cuando se acopla el elemento resistivo que contiene carbón, se imparte una característica eléctrica diferente a un circuito eléctrico, de manera de variar su resistencia y proporcionar una amplificación de sonido diferente a una bocina deseada. Un componente de este tipo se obtiene de la compañía Centralab Division of Globe-Union Inc., como parte con número de serie BA-1900. Se puede también utilizar la composición de esta invención en un elemento resistivo para potenciómetros y dispositivos de resistencia variable similares.

10. Es un objeto de la presente invención proporcionar una nueva composición de carbón de resistencia variable la cual es muy estable y presenta valores de baja resistencia. Es otro objeto de esta invención proporcionar una nueva composición de revestimiento, resistiva, en forma de pintura, la cual se puede aplicar a un substrato sin solvente. Aún más es otro objeto de esta invención proporcionar una composición de recubrimiento resistiva que contiene carbón que se puede aplicar a un substrato dieléctrico con un sólo procedimiento. Es todavía otro objeto de esta invención proporcionar una composición de recubrimiento resistiva, la cual cuando se aplica a un substrato dieléctrico le dará buena uniformidad de resistencia en toda la longitud del trayecto resistivo, así como también buenas características de despegue entre recubrimientos resistivos adyacentes que tengan características resistivas diferentes.

15. 20. 25. 30. Se logran los anteriores objetos y se resuelven

- los problemas de la técnica anterior con la presente composición de recubrimiento resistiva que no tiene disolventes y que se puede aplicar a una base dieléctrica. La composición de recubrimiento tiene una resina acrílica termofijable, la cual está presente en una cantidad de aproximadamente 35% a alrededor de 70% por peso, un conductor de carbón presente en una cantidad de aproximadamente 3% a alrededor de 60% por peso y un material rellenedor inorgánico en una cantidad de aproximadamente 5 a alrededor de 50% por peso. Con el fin de curar la composición de resina acrílica, termofijable, se utilizan aproximadamente 1% a alrededor de 2% por peso de un agente orgánico de curación. Las composiciones de resina acrílica termofijables son productos de condensación de ácido acrílico o metacrílico y un poliepóxido de una resina de fenol formaldehído. Este producto de condensación básico se polimeriza de preferencia con dimetacrilato de etileno glicol y se utiliza un monómero de dimetacrilato etileno glicol en adición al producto copolimerizado para actuar como un vehículo. La composición que contiene las partículas de carbón, rellenedor inorgánico y agente de curación, se curan sobre un substrato dieléctrico en un horno a temperaturas de al menos 371°C de manera que se obtiene un substrato recubierto que tiene una resistencia de carbón que es muy estable a las variaciones de la temperatura y a la humedad.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los siguientes ejemplos se presentan para una mejor ilustración del invento, sin embargo, con ello no se pretende limitar la invención a los tiempos, condiciones o materiales indicados.

EJEMPLO I

30. La composición de recubrimiento resistiva usada

para fabricar resistencias de acuerdo con esta invención contiene los siguientes ingredientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>
	Resina acrílica termofijable	236.6
5.	Dimetacrilato de etileno glicol	29.1
	Statex Calcinado	68.2
	Alúmina activada	139.1
	Grafito	125.0

10. La resina acrílica termofijable es el producto de reacción de ácido acrílico y un poliepóxido de resina de fenol formaldehído conocida como Dow DEN-438. Este último material se obtiene de Dow Chemical Company y tiene un peso molecular de 650 y un equivalente epóxido de 175 - 182. Se proporciona un peso equivalente de ácido acrílico para cada

15. equivalente en peso de epóxido en esta composición. El producto de reacción del poliepóxido con el ácido acrílico no tiene ningunos grupos epóxido sin reaccionar y contiene grupos acrílicos o metacrílicos terminales que se pueden polimerizar adicionalmente con monómeros de vinilo o consigo

20. mismos. La composición se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 3.301.473. Este producto de reacción particular se hace reaccionar de nuevo con un monómero de dimetacrilato de etileno glicol en las proporciones de aproximadamente 66 partes por peso de dimetacrilato de etileno glicol a 100 partes por peso del producto de reacción de ácido

25. acrílico con la resina de fenol formaldehído indicada. La resina sin curar tendrá las siguientes propiedades:

	<u>Prueba</u>	<u>Valor</u>
	Color, Gardner	3
	Peso por litro	1.16 Kg.
	Gravedad específica, 25°/25°C	1.163
5.	Viscosidad, 25°C	4,500 cps

El dimetacrilato de etileno glicol que se adiciona en la cantidad de 29,1 gms. es un material normalmente vendido bajo el nombre de SR 206 por Sartomer Resins Inc.

10. Las partículas de carbón conductoras se proporcionan en la forma de carbón calcinado el aire, las cuales en este caso particular se obtuvieron de Columbia Carbon bajo la marca de nombre Statex 93. Estas partículas de carbón particulares se calcinan al aire a temperaturas elevadas del orden de 1093 a 1649°C durante varias horas y las partículas de carbón tienen una escala de dimensiones de aproximadamente 10 a alrededor de 400 milimicras.

15. Se utiliza el grafito en conjunción con el carbón para bajar la resistencia y se obtiene de la Centralab Division de Globe Union, Inc. Este grafito es del tipo cristalino y tiene una dimensión promedio de partícula de 26 milimicras con una área de superficie promedio de 5.5 m²/g.

20. La alúmina activada sirve como un material relleno inorgánico y está en la escala de dimensiones de 1 a 40 micras. Se obtiene de la misma fuente que el grafito.

25. La mezcla de los materiales anteriores y su aplicación a substratos dieléctricos es como sigue. Se coloca la resina acrílica termofijable en un tazon de mezclado apropiado y se le agrega el dimetacrilato de etileno glicol y se mezcla durante 10 minutos. Después del periodo de 10 minutos, se agrega todo el Statex calcinado, en seguida la

30.

- totalidad de la alúmina activa y subsecuentemente todo el grafito durante un periodo de 15 a 18 minutos. Después de este periodo de tiempo, se para el mezclador y los lados se raspan hacia abajo después de lo cual se continua el mezclado por aproximadamente 30 minutos. Esta preparación de pintura inicial se molerá subsecuentemente sobre un molino de tres rodillos con los rodillos primero y segundo teniendo una separación de 0.19 mm. y el tercer rodillo teniendo una separación de 0.56 mm. del segundo rodillo. El material de pintura previamente preparado se suministrará a un cilindro alimentador y la prensa de rodillos o molino se ajusta de manera que aparezca sobre el tercer rodillo un recubrimiento de pintura delgado y uniforme. La carga completa de pintura se hace pasar a través del molino de rodillos tres veces. Después de la tercer pasada, se almacena a una temperatura inferior a 4.4°C.

- Dependiendo de la producción programada y disponibilidad de equipo, la pintura prensada se puede catalizar inmediatamente después de moler o después de un periodo de almacenaje. El catalizador de curación particular empleado en peróxido de diterciario butilo, el cual se obtiene en los Estados Unidos como Peroxígeno. El catalizador se agrega en una cantidad de medio gramo por cada 100 gms. de pintura, con agitación lento durante un periodo de aproximadamente 30 segundos. Enseguida se para el mezclador, se raspan hacia abajo los lados y se continúa el mezclado durante otros 30 a 50 segundos. El material de pintura está entonces listo para usarse o se puede almacenar a una temperatura inferior a 4,4°C.

- El material de pintura catalizado previamente preparado se aplica en forma conveniente a un substrato dieléctrico

expuesto al fuego utilizando una máquina cernedora Modelo 350 Fresco común como sigue:

	Tamiz resistivo	150 mallas.
	Material restregador:	
5.	Poliplástico Ambar,	
	Dureza	80
	Durómetro	45° ángulo
	Tope	0.127 mm
	Presión de restregado	3.171 kg.
10.	Separación	1.524 mm.
	Velocidad de restregado: Derecha:	11.68 cm/seg.
	Izquierda:	9.9 cm/seg.
	Toma del restregado:	1.9 a 2.5 cm. bajo patrón.

15. Las partes tamizadas son enseguida "gelatinizadas" en un horno de carga durante aproximadamente 10 minutos a alrededor de 125°C dentro de aproximadamente 30 minutos después de que son tamizados. Estas partes son enseguida curadas en un horno normal dentro de los tres días después de que son gelatinizadas. Las partes gelatinizadas se curan en un horno en un ciclo de una hora con un horno de máximos de contorno bien definidos de 371°C. El horno utilizado de preferencia es un horno de 4 zonas en donde la primera zona tiene una temperatura de 230°C, la segunda 370°C; la tercera 375°C y la cuarta 280°C. Es esencial un tiempo de 6 minutos de alta temperatura de aproximadamente 371°C en la tercera zona para alcanzar la estabilización necesaria del material resistivo.

20. Se realizaron pruebas normales sobre el material tal como despegue, fuerza, exposición a temperatura extrema, humedad, duración rotacional y de carga. En el caso de las pruebas

25.

30.

- de despegue, fuerza y duración rotacional, el material resistivo de esta invención fué comparable a un material resistivo de resina carbon-fenólica normal. Por lo que se refiere a las pruebas de exposición extrema de humedad y de duración de la
5. carga, el material acrílico termofijable de esta invención fué considerablemente mejor que las que utilizan el material de base carbón-fenólico. Por ejemplo la exposición a temperatura extrema comprende someter 10 unidades a 5 ciclos de -50°C a $+85^{\circ}\text{C}$ y luego verificar el cambio en términos del porcentaje
10. que se refiere a la variación de resistencia. En el caso del material carbón-fenólico se indicó un cambio de -3.34% para un promedio de 10 unidades, mientras que en el caso del material termofijable fué solamente de 0.733% en promedio. A la prueba de la humedad, la cual se conduce por 96 horas a
15. una humedad relativa del 95% y 30°C , el material basado en carbón-fenol mostró un cambio en porciento promedio para 10 unidades de 14.1 , comparado con 2.8% del material resistivo acrílico termofijable. Se realizaron también pruebas comparativas en la duración de la carga a 100 y 200 horas, utilizando una
20. temperatura de 70°C y 1.5 watts. Los resultados de estas pruebas mostraron un cambio promedio en la resistencia de 12.1% para 10 unidades de fenólico-carbón en comparación con un promedio de 5.072% para un promedio de 50 unidades que emplea el material de pintura de esta invención. A 200 horas el cambio
25. promedio en la resistencia fué 30% para 10 unidades de material de carbón-fenólico comparado con 9.005% para 50 unidades de esta invención.

- Además, aproximadamente 300.000 partes hechas de aproximadamente de 200 producciones en serie que utilizan la
30. composición de esta invención se encontró que tienen en forma

consistente resistencias dentro de límites aceptables.

5. El siguiente es otro ejemplo de una formulación que se puede utilizar para elaborar el material resistivo acrílico termofijable de esta invención. Deberá notarse que a diferencia del ejemplo anterior, se ha eliminado el grafito. Los ingredientes son los siguientes, los mismos descritos en el ejemplo I.

EJEMPLO II

	<u>Material</u>	<u>Peso en gms.</u>
10.	Acrílico termofijable	527.2
	Dimetacrilato de etileno glicol	58.2
	Statex calcinado	136.4
	Alúmina activada	278.2

15. Este material se formuló y procesó en la misma forma indicada en el ejemplo previo y tiene las mismas características indicadas en los datos de pruebas presentados previamente.

20. En los ejemplos anteriores I y II, las cantidades de resina acrílica termofijable son 42% y 52% respectivamente, que indica una escala útil de material de resina. Se podrá entender que las ventajas de esta invención se pueden también efectuar cuando se utiliza material resinoso en la escala de 35 a 70% por peso basándose en la composición de resina total en conjunción con el dimetacrilato de etileno glicol.

25. Además, el conductor de carbón representado por el Statex calcinado y grafito pueden variar dentro de 3 a 60% y el material rellenedor inorgánico entre 5 y 50% por peso. No es crítica la cantidad de catalizador utilizada y puede estar en la escala de 1% a 2% por peso basado en el peso del material

30. de pintura.

Aunque el producto de reacción preferido de ácido acrílico y poliepóxido de fenol formaldehído se copolimeriza con dimetacrilato de etileno glicol, se puede sustituir este último por otros monómeros copolimerizables, tal como monómeros copolimerizables que contienen un grupo vinilo reactivo, tal como ácido acrílico, ácidos alquil acrílicos incluyendo ácido metacrílico, ésteres alquílicos y amidas de ácido acrílico y metacrílico, incluyendo metacrilato de metilo, trimetilacrilato de trimetilol propano, dimetilacrilato de dietileno glicol, acril amida de diacetona, así también como ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, estireno, vinil tolueno, divinil benzeno, y los productos de reacción de un glicol con un ácido dicarboxílico alfa-beta etilénicamente insaturado o anhídrido tal como ésteres de ácido fumárico y maléico de glicoles. Los monómeros copolimerizables incluyen también ésteres de diacrilato polihidroxi de ácido acrílico y ésteres diglicídilo de bisfenoles, por ejemplo, el producto de reacción de ácido metacrílico y el éter de diglicídilo de bisfenol-A. Todo lo anterior está indicado en las patentes de los Estados Unidos Nos. 3.301.743 y 3.373.075.

El dimetacrilato de etileno glicol se utiliza en conjunción con la resina acrílica termofijable con el fin de actuar como un agente modificador de la viscosidad. Otros agentes que modifican la viscosidad tal como los referidos previamente a monómeros copolimerizables, así también como poliésteres lineales elaborados a partir de ácidos dibásicos como los representados por ácidos adípico o azeláico reaccionados con glicoles representados por el glicol de propileno, se podrán sustituir por este material particular.

La alúmina es el material rellenedor inorgánico pre-

ferido indicado en los ejemplos anteriores. Deberá entenderse que, mientras no se produzca como un material resistivo efectivo, se podrá eliminar o sustituir por otros rellenos inorgánicos tal como disulfuro de molibdeno, carbonato de calcio o mica.

5.

Ninguno es el tipo de catalizador esencial como otros catalizadores de entrelazado radial libres podrá ser sustituido por el peróxido de butilo terciario tal como peróxido de benzilo, peróxido de metiletilcetona y perbenzoato de butilo terciario.

10.

Aunque el substrato dieléctrico preferido en alumina, se pueden utilizar otros materiales inorgánicos, tal como mica, esteatitas y titanatos, así también como plásticos resinosos de alta temperatura, tal como materiales de silicones y polimida, en conjunción con la composición de recubrimiento de esta invención.

15.

Se podrá ver que con la presente invención se proporciona una composición de recubrimiento, eléctricamente resistiva, termofijable que se puede exponer al fuego sobre un substrato a una temperatura alta, con el fin de obtener una resistencia altamente estable con funcionamiento consistente repetido. La composición resistiva se aplica sin necesidad de usar un disolvente y puede producir recubrimiento resistivo sobre un substrato con solo una pasada de una máquina recubridora.

20.

La resistencia tiene también una resistividad extremadamente baja, teniendo una resistencia de 1.5 a 4 ohms por 2.54 cms. y se utiliza en un sistema resistivo bajo que puede ser inferior a 35 ohms. Además, la composición se puede aplicar con técnicas comunes y sin utilizar equipo especial u operadores especialmente entrenados.

25.

30.

Se puede practicar la invención en cualquiera de las numerosas formas que se sugerirán al leer esta especificación, cualquier técnico en esta rama, empleando una o más de las nuevas características que estén descritas o sus equivalentes, Todas estas prácticas de la invención se consideran reservadas siempre y cuando caigan dentro del alcance de las cláusulas que siguen.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para fabricar resistencias de carbón, libres de disolvente, caracterizado porque comprende en una primera etapa, preparar una resina acrílica termofijable por reacción mediante condensación de ácido acrílico o metacrílico y un poliepóxido de una resina de fenolformaldehído; en una segunda etapa, combinar entre 35 y 70% en peso del producto de la etapa anterior con 3-60% en peso de un conductor de carbón y 0,1-2,0% en peso de un agente de curado orgánico; en una tercera etapa aplicar el producto obtenido de la etapa anterior a una base dieléctrica; y en una última etapa someter la base dieléctrica, de la etapa tercera, debidamente aplicada, con el producto de la segunda etapa, a un curado térmico a una temperatura de la menos 371°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica la pintura al substrato mediante un método de recubrimiento.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

terizado porque se deja gelificar la pintura sobre el sub-
trato antes de exponerse al fuego.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque se mantiene la temperatura de 371°C por al
menos 6 minutos.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la temperatura de 371°C constituye una tempe-
ratura máxima de la zona de tratamiento de calor y además
incluye 2 zonas de tratamiento de calor de más baja tempera-
tura antes y después de la zona más elevada.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, carac-
terizado porque todo el tratamiento por calor en las zonas se
efectua en aproximadamente 1 hora.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, carac-
terizado porque la resina acrílica termofijable está presente
en una cantidad de 42% a 52% por peso.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque se mezcla un material rellenedor inorgánico
con la resina y el conductor de carbón está presente dentro
de la escala de 5% a 50% por peso.

9.- Procedimiento para fabricar resistencias de
carbón libres de disolvente, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 1 JUL. 1976

GLOBE-UNION, INC
GUREZ ACEVEDO Y ROJAS
p. Firmador L. Gaeta Fernández

