



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 5/24 (2006.01); *H05B 3/14* (2006.01); *B32B 27/06* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016134861, 25.08.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.08.2016

Дата регистрации:
07.05.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.08.2016

(43) Дата публикации заявки: 01.03.2018 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 07.05.2018 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

185035, РК, г. Петропавловск, ул. Куйбышева, 16,
кв. 36, Авишев В.Б.

(72) Автор(ы):

Авишев Вячеслав Борисович (RU),
Антоненко Денис Геннадьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Авишев Вячеслав Борисович (RU),
Антоненко Денис Геннадьевич (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2083619 C1, 10.07.1997. RU
2565184 C1, 20.10.2015. RU 2540747 C1,
10.02.2015. RU 64463 U1, 27.06.2007. WO
1998055419 A1, 10.12.1998. RU 2042694 C1,
27.08.1995. RU 2074519 C1, 27.02.1997. RU
2141177 C1, 10.11.1999. RU 54708 U1,
10.07.2006.

(54) Электропроводящая композиция и способ изготовления нагревательных панелей на ее основе

(57) Реферат:

Изобретение относится к электропроводящей композиции, которая может быть использована для изготовления электропроводящих электронагревательных элементов в строительстве, в сельском хозяйстве, в бытовых нагревательных приборах, в автомобилестроении. Электропроводящая композиция включает пленкообразующее связующее с соответствующими отвердителем и/или растворителем и углеродсодержащий наполнитель в виде дегидратированного минерала шунгита в количестве от 30-70% от массы связующего. Дегидратированный минерал шунгит вводят в виде смеси фракций, полученных дроблением - размерностью 22-50 мкм и помолом - размерностью 0,1-20 мкм, при их массовом соотношении 1:9-1:1. Также описан способ изготовления нагревательных панелей включает многослойное размещение электропроводящей композиции с пленкообразующим связующим и

углеродсодержащим наполнителем между параллельно закрепленными электродами по краям подложки. Электропроводящую композицию наносят послойно от электрода к электроду до взаимокompенсации статической погрешности удельной электропроводимости поверхности со снижением удельного сопротивления и со смещением 1-2 верхних слоев на 2-3% межэлектродного расстояния. В качестве электродов используют медную луженую пленку. Техническим результатом заявленного изобретения является обеспечение равномерного распределения удельного сопротивления по поверхности, позволяющего расширить диапазон удельного сопротивления изготавливаемых нагревательных панелей. Возможность регулирования мощности теплоизлучения и повышение КПД при упрощении, удешевлении способа и увеличении срока эксплуатации нагревательных панелей. 2. н. и 2 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09D 5/24 (2006.01)
H05B 3/14 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09D 5/24 (2006.01); H05B 3/14 (2006.01); B32B 27/06 (2006.01)(21)(22) Application: **2016134861, 25.08.2016**(24) Effective date for property rights:
25.08.2016Registration date:
07.05.2018

Priority:

(22) Date of filing: **25.08.2016**(43) Application published: **01.03.2018** Bull. № 7(45) Date of publication: **07.05.2018** Bull. № 13

Mail address:

**185035, RK, g. Petrozavodsk, ul. Kujbysheva, 16,
kv. 36, Avishev V.B.**

(72) Inventor(s):

**Avishev Vyacheslav Borisovich (RU),
Antonenko Denis Gennadevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Avishev Vyacheslav Borisovich (RU),
Antonenko Denis Gennadevich (RU)**(54) **ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING HEATING PANELS BASED ON IT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to electrically conductive composition that can be used to manufacture electrically conductive electrical heating elements in construction, agriculture, domestic heating appliances, automotive industry. Electrically conductive composition comprises a film-forming binder with a suitable hardener and/or solvent and a carbonaceous filler in the form of a dehydrated schungite mineral in an amount of 30-70% by weight of the binder. Dehydrated schungite mineral is introduced as a mixture of fractions obtained by crushing - a dimension of 22-50 mcm and a grinding - with a dimension of 0.1-20 mcm, at a mass ratio of 1:9-1:1. Method for manufacturing the heating panels also includes a multilayered arrangement of an electrically conductive composition with a film-forming binder and a carbon-

containing filler between parallel-mounted electrodes along the edges of the substrate. Electrically conductive composition is layered from the electrode to the electrode until the static error of the specific conductivity of the surface is compensated with a decrease in the resistivity and with a displacement of 1-2 upper layers by 2-3% of the interelectrode distance. As electrodes copper tinned braids are used. Technical result of the claimed invention is to ensure a uniform distribution of surface resistivity, which allows to expand the range of resistivity of the manufactured heating panels.

EFFECT: possibility of regulating power of heat radiation and increasing the efficiency at simplification, cheaper methods and increasing the service life of heating panels.

4 cl, 2 tbl

Изобретение относится к изготовлению электропроводящей композиции на основе пленкообразующих связующих и может быть использовано в различных областях техники для получения искусственных пленочных токопроводящих покрытий на больших площадях поверхности изделий, предназначенных для электротепловыделения с целью обогрева окружающей среды.

Известна электропроводящая краска на основе полимерного пленкообразующего связующего, в состав которой входит растворитель полимерного связующего и мелкодисперсный электропроводный наполнитель в виде смеси серебра - 60-75% от общего веса компонентов и графита 0,5-10% от общей массы компонентов. Пленка лакокрасочного покрытия из данной краски после высыхания имеет удельное объемное сопротивление порядка 10^3 -10 Ом × см (заявка Франция №2662703, опубл. 1992 г.).

Однако данная краска имеет очень высокое удельное объемное сопротивление 103-104 ом на см², пленки лакокрасочного состава, что неприменимо при изготовлении бытовых тепловыделяющих электропроводящих поверхностей нагревательных устройств. Электропроводящая краска данного состава является дорогостоящей, что ограничивает область ее использования, преимущественно, космической и авиационной промышленностью.

Известна эмаль электропроводящая для формирования защитных антикоррозионных покрытий, в состав которой входит пленкообразующий компонент - 15% раствор частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом в смеси органических растворителей, технический углерод, природный минерал воллстонит и шунгит. (Патент РФ №2368632, опубл. 2009 г.).

Однако данная эмаль предназначена для защиты от коррозии и не может быть использована в качестве электропроводящих композиций для нагревательных панелей.

Наиболее близким техническим решением заявляемому является электропроводящая краска, которая содержит эпоксидное связующее 8-20%, наполнитель в виде смеси графита с сажей при массовом соотношении 0,1:1,0:11-39%, отвердитель 0,5-1,5%, органический растворитель остальное. Характеристика свойств: удельное сопротивление 10^3 - 10 Ом см. (Патент РФ №2042694, опубл. 2006 г.).

Недостатком данной электропроводящей краски является двухкомпонентность состава наполнителя, что усложняет подготовку ингредиентов и приводит к удорожанию получаемой продукции. Краска содержит одноразмерные фракции наполнителя, что приводит к снижению адгезии и не обеспечивает равномерного распределения удельного сопротивления по поверхности подложки. Кроме того, краска является пожароопасной, так как наличие воды в углеродосодержащих материалах наполнителя при нагревании до температуры более 100 градусов приводит к их растрескиванию и искрообразованию, что в свою очередь уменьшает срок эксплуатации.

Задачей предлагаемого изобретения является создание пожаробезопасной электропроводящей композиции с использованием дешевого углеродсодержащего минерального сырья, обладающей высокими техническими характеристиками при снижении материальных, трудовых и энергетических затрат.

Техническим результатом изобретения является обеспечение равномерного распределения удельного сопротивления по поверхности, регулирование мощности теплоизлучения и повышение КПД.

Заявленный технический результат достигается тем, что электропроводящая композиция, включающая пленкообразующее связующее и углеродсодержащий наполнитель, согласно изобретению в качестве углеродсодержащего наполнителя

используют дегидратированный минерал шунгит Зажогинского месторождения в количестве от 30-70% от массы связующего с соответствующими отвердителем и (или) растворителем, который вводят в виде смеси фракций, полученных дроблением размерностью - 22-50 мкм и помолом - размерностью 0,1-20 мкм, при их массовом соотношении: 1:9-1:1.

Технический результат достигается так же тем, что в качестве углеродсодержащего наполнителя используют минерал шунгит Зажогинского месторождения, имеющего следующий химический состав (мас.%): SiO_2 - 57.5, TiO_2 - 0.2, Al_2O_3 - 4.0, Fe_2O_3 - 2.5, MgO - 1.1, CaO - 0.6, Na_2O - 0.2, K_2O - 1.5, S - 1.1, C - 29.0, H_2O крист. - 2.3.

Другим отличием изобретения является то, что в качестве пленкообразующего связующего используют жидкое стекло, эпоксидную смолу, олифу, кремнийорганические смолы, жидкую резину с соответствующими растворителем и (или) отвердителем.

Описание состава:

Для получения заявляемой электропроводящей композиции использовали минерал шунгит Зажогинского месторождения (Республика Карелия), который предварительно дегидратируют при температуре от 150-200 градусов Цельсия, в течение 60 минут.

Осуществление дегидратации при температуре выше 200 градусов Цельсия приводит к искрообразованию и растрескиванию электропроводящей композиции, а осуществление указанного процесса при температуре ниже 150 градусов Цельсия не целесообразно, т.к. процесс дегидратации шунгита начинается только при достижении 150 градусов Цельсия. Затем готовят смесь фракций минерала шунгита размерностью, полученных дроблением -22-50 мкм и помолом - 0,1-20 мкм, при их массовом соотношении: 1:9-1:1. Применение минерала Шунгит с других месторождений Медвежьего района Республики Карелия с корректировкой состава позволяет еще более расширить технические характеристики композиции.

Соотношение фракций подбирается исходя из расчета удельного сопротивления и задаваемой мощности. Смесь фракций обеспечивает более надежный электрический контакт частиц при тепловом расширении и обеспечивает более равномерное распределение удельного сопротивления по поверхности. Фракции, полученные методом дробления, имеют более высокую электропроводность, чем фракции полученные методом помола за счет большей площади соприкосновения поверхностей.

Далее в полученную смесь вводят пленкообразующее связующее с добавлением соответствующего отвердителя и (или) растворителя, в качестве пленкообразующего связующего используют жидкое стекло, эпоксидную смолу, олифу, кремнийорганические смолы, жидкую резину. Виды пленкообразующего связующего с техническими характеристиками представлены в таблице №2.

Полученную массу гомогенизируют механически или другим способом до вязкости композиции в 15-20 din.

В таблице №1 представлены составы электропроводящей композиции и их технические характеристики.

Из анализа таблиц следует, что заявляемая электропроводящая композиция за счет использования различной дисперсности фракций, их оптимального соотношения дает возможность изготавливать композиции с различными пленкообразующими связующими. Это позволяет получать композиции с широким диапазоном создаваемого резистивного сопротивления на поверхности подложки от 0,5 до 10000 ом, с удельным сопротивлением в диапазоне от 0,5 ом·см до 10 кОм·см, мощности теплоизлучения до 2,5 Вт на см² и высоким КПД до 90%.

Для реализации электропроводящей композиции разработан способ изготовления нагревательных панелей на ее основе.

Известен способ изготовления полимерного электронагревателя, при котором наносят на электроизоляционную подложку токопроводящий слой путем пропитки с уплотнением на основе углерода элементного графита и модифицированной фенолоформальдегидной смолы с образованием резистивного элемента. Резистивный элемент подготавливают путем электроизоляционного покрытия, затем стопируют с аналогичными резистивными элементами и термообработывают при температуре 130-140 градусов Цельсия, в течение 10-12 минут на каждый миллиметр толщины стопы. После извлечения из стопы и на каждый резистивный элемент наносят электроизоляционное покрытие со связующим. Полученные слои прессуют при соответствующих температурно-временных режимах и давлений. (Патент РФ №2074519, опубл. 1997 г.).

Недостатком данного способа являются многооперационность, что ведет к увеличению материальных, временных и трудовых затрат.

Наиболее близким является способ изготовления излучающих панелей, включающий нанесение электропроводящего материала на диэлектрическую подложку, которую предварительно подготавливают (зачищают, промывают, обезжиривают, сушат). На подготовленную подложку наносят токопроводящие шины. Затем готовят электропроводящую композицию, включающую пленкообразующий полимер с соответствующим наполнителем, в виде сажи с графитом или без графита размерностью в пределах 10-100 мкм и другие ингредиенты (термостабилизаторы, светостабилизаторы, антипирен и др). Композицию наносят на диэлектрическую подложку многослойно методом электростатического напыления с последующим оплавлением с одной или более сторон. Затем осуществляют механическую и электрическую защиту токопроводящего покрытия, проводя операции нанесения лака и его сушки, при этом толщина пленки лежит в пределах 3-5 мкм. Лак для защитного слоя готовят путем растворения пленкообразующего полимера в соответствующем растворителе. (Патент РФ №2141177, опубл. 1999 г.).

Недостаток данного способа обусловлен составом и размерностью фракций наполнителя, используемой электропроводящей композиции, не позволяющий обеспечить расширение диапазона удельного сопротивления и регулирование мощности теплоизлучения, а так же повышение КПД. Получаемые нагревательные панели пожароопасны, поскольку в углеродосодержащих материалах наполнителя содержится вода, которая при нагревании до температуры более 100 градусов приводит к их растрескиванию и искрообразованию, что в свою очередь уменьшает срок эксплуатации. Электропроводящая композиция наносится многослойно без смещения 1-2 верхних слоев, что не создает плавный ступенчатый переход электропроводимости на основную теплоизлучающую поверхность. Данный способ в качестве электродов использует электропроводящие шины, в виде медных пластин, которые не обеспечивают необходимый контакт со всеми слоями электропроводящей композиции. Способ является сложным, трудоемким.

Задачей заявляемого изобретения является разработка способа изготовления нагревательных панелей, которые были бы недорогими по сравнению с известными, более безопасными и несложными в производстве.

Техническим результатом заявляемого способа является расширение диапазона удельного сопротивления, регулирование мощности теплоизлучения, повышение КПД, упрощение и удешевление способа изготовления нагревательных панелей, увеличение

срока эксплуатации нагревательных панелей.

Заявляемый технический результат достигается тем, что многослойное размещение электропроводящей композиции с пленкообразующим связующим и углеродсодержащим наполнителем между параллельно закрепленными электродами по краям
5 предварительно подготовленной диэлектрической подложки, согласно изобретения в качестве электропроводящей композиции, включающей дегидратированный минерал шунгит Зажогинского месторождения в виде смеси фракций размерностью - 22-50 мкм и размерностью 0,1-20 мкм, при их массовом соотношении 1:9-1:1, в количестве от 30-70% от массы связующего, при этом электропроводящую композицию наносят послойно
10 от электрода к электроду до взаимокompенсации статической погрешности удельной электропроводимости поверхности со снижением удельного сопротивления и со смещением 1-2 верхних слоев на 2-3% межэлектродного расстояния, а в качестве электродов используют медную лужоную плетенку. Нанесение композиции от электрода к электроду уменьшает удельное сопротивление по сравнению с продольным нанесением
15 на 35-40% за счет более плотного расположения кристаллов шунгита в связующем.

Технический результат достигается так же тем, что в качестве пленкообразующего связующего используют жидкое стекло, эпоксидную смолу, олифу, кремнийорганические смолы, жидкую резину с соответствующим растворителем и (или) отвердителем.

Способ изготовления нагревательных панелей осуществляют следующим образом:
20 Диэлектрическую подложку зачищают, обезжиривают, а при использовании металлической подложки наносят токоизолирующую термостойкую грунтовку в несколько слоев.

По краям подготовленной подложки закрепляют электроды параллельно друг другу, путем механического крепления или наклеиванием с помощью токопроводящего клея.
25 В качестве электродов используют медную лужоную плетенку, которая не окисляется, обеспечивая наилучший контакт с многослойным покрытием, не вызывает электрической и тепловой перегрузки в местах контактов.

Затем подготовленную электропроводящую композицию, включающую дегидратированный минерал шунгит Зажогинского месторождения в виде смеси фракций
30 размерностью - 22-50 мкм и размерностью 0,1-20 мкм, при их массовом соотношении: 1:9 - 1:1, в количестве от 30-70% от массы связующего, наносят кистью, валиком или распылителем максимально возможным равным слоем. Причем нанесение осуществляют послойно от электрода к электроду для равномерного распределения электропроводящей композиции. При нанесении электропроводящей композиции в
35 один слой разброс удельного сопротивления составляет от 15-20%, а при нанесении композиции в два или три слоя разброс удельного сопротивления компенсируется и составляет не более 2-3%, таким образом, происходит перераспределение электропроводности между слоями электропроводящей композиции. Измерение удельной электропроводности проводилось тестером VC890C+, путем наложения
40 медных электродов на отдельные участки поверхности и пирометром arkl.ru, путем замеров температуры нагрева поверхности в различных точках. Композицию наносят со смещением 1-2 верхних слоев на 2-3% межэлектродного расстояния. Это обеспечивает плавный ступенчатый переход электропроводимости на основную теплоизлучающую поверхность. Причем каждый слой просушивают ультрафиолетовой лампой от 2-60
45 минут, в зависимости от используемого связующего.

Сверху на нанесенную электропроводящую композицию наносят электроизоляционный слой, путем покрытия ламинатной пленкой в ламинаторе или нанесением лакокрасочного покрытия или слоем эпоксидной смолы. Выбор материала

подложки зависит от способности нагревательных панелей выдержать задаваемую температуру нагрева. Например для повышенных температур применимы в качестве диэлектрической подложки слюдопласт, фторопласт, керамика, бетон.

Использование данного способа позволяет получать нагревательные панели с удельным сопротивлением в диапазоне от 0,5 ом·см до 10 кОм·см и задаваемой мощности теплоизлучения от 0,01 до 2,5 Вт при КПД до 90%.

Таким образом, применение указанной электропроводящей композиции и заявляемого способа ее многослойного нанесения с использованием в качестве электродов медной пленки позволяет производить электронагревательные панели различного применения с широким спектром выбора свойств и оптимальными высоконадежными характеристиками, не требующие сложного дорогостоящего оборудования в производстве, характеризуется низкой себестоимостью. Нагревательные панели могут быть использованы в качестве электропроводящих электронагревательных элементов в строительстве - теплые полы, поверхности, обогрев подъездных путей, дорог, дорожек, гаражей, крыш, водостоков; в сельском хозяйстве - обогрев теплиц, парников, сушилок; в бытовых нагревательных приборах - электропечи, камины, бойлеры; медицине - инфракрасное излучение; в автомобилестроении - подогрев двигателя, салона автомобиля, сидений; экранирование электромагнитных излучений.

комп. № п/п	содержание компонентов, масс. %		Технические характеристики			
	связующее с растворителем и (или) отвердителем	наполнитель дегидратированный шунгит, мкм		Резистивное сопротивление, ом	вязкость, din	КПД, %
		фракции дробления 22-50	фракции помола 0,1-20			
1.	жидкое стекло (растворитель вода -7) 50	1:1 50		500	15	78
2.	жидкое стекло (растворитель вода -10) 60	1:9 40		400	17	80
3.	эпоксидная смола (растворитель ацетон - 10, отвердитель -5) 50	1:1 50		1500	18	88
4.	эпоксидная смола (растворитель ацетон - 5, отвердитель -3) 40	1:9 60		1400	20	85
5.	олифа (растворитель ацетон - 5) 30	1:1 70		1000	19	75
6.	олифа (растворитель ацетон - 10) 70	1:1 30		900	16	72
7.	кремний органическая смола (растворитель кселол - 10) 50	1:1 50		800	20	87
8.	кремний органическая смола (растворитель кселол - 15) 35	1:9 65		700	20	85
9.	жидкая резина (растворитель керосин - 70%) 45	1:1 55		1200	15	78
10.	жидкая резина (растворитель керосин - 70%) 55	1:1 45		1100	16	79

Таблица 1

№ п/п	Технические характеристики					
	Примеры составов связующего	применение	удельное сопротивление, ом .см.	вязкость, din	КПД, %	
5	1.	жидкое стекло - водный раствор щелочных металлов	Нагреватели на жесткой основе с температурой до 75 градусов Цельсия	0,5-1,5	15-17	75-80
10	2.	Резина жидкая (ГОСТ 2199-88)/раствор натурального каучука в бензине (марка «галоша») или керосине	Нагреватели на гибкой подложке	1,5-3	18-20	75-80
	3.	Эпоксидная смола ЭД20/отвердитель ПЭПА/растворитель «толуол»	Нагреватели на жесткой основе с температурой до 120 градусов Цельсия	3-6	18-20	85-90
15	4.	Олифа «Оксоль» (ГОСТ 190-78)/растворитель «Уай-тспирит»	Нагреватели на жесткой основе с температурой до 60 градусов Цельсия	2-5	18-20	70-78
	5.	Кремнийорганическая смола – термостойкий лак КО-85 (или КО-814)/растворитель «Ксилол»	Нагреватели на жесткой основе с температурой до 100 градусов Цельсия	0,5-3	18-20	85-90

(57) Формула изобретения

1. Электропроводящая композиция, включающая пленкообразующее связующее и углеродсодержащий наполнитель, отличающаяся тем, что в качестве углеродсодержащего наполнителя используют дегидратированный минерал шунгит Жабогинского месторождения в количестве от 30-70% от массы связующего с соответствующими отвердителем и/или растворителем, который вводят в виде смеси фракций, полученных дроблением - размерностью 22-50 мкм и помолом - размерностью 0,1-20 мкм, при их массовом соотношении: 1:9-1:1.

2. Электропроводящая композиция по п. 1. отличающаяся тем, что в качестве пленкообразующего связующего используют жидкое стекло, эпоксидную смолу, олифу, кремнийорганические смолы, жидкую резину с соответствующими растворителем и/или отвердителем.

3. Электропроводящая композиция по п. 1. отличающаяся тем, что в качестве углеродсодержащего наполнителя используют минерал шунгит Жабогинского месторождения, имеющего следующий химический состав, мас. %: SiO_2 – 57,5, TiO_2 – 0,2, Al_2O_3 – 4,0, Fe_2O_3 – 2,5, MgO - 1,1, CaO – 0,6, Na_2O – 0,2, K_2O – 1,5, S – 1,1, C – 29,0. H_2O крист. – 2,3.

4. Способ изготовления электронагревательных панелей, включающий многослойное размещение электропроводящей композиции с пленкообразующим связующим и углеродсодержащим наполнителем между параллельно закрепленными электродами по краям предварительно подготовленной диэлектрической подложки, отличающийся тем, что электропроводящая композиция включает дегидратированный минерал шунгит Жабогинского месторождения в виде смеси фракций размерностью 22-50 мкм и размерностью 0,1-20 мкм, при их массовом соотношении 1:9-1:1, в количестве от 30-70% от массы связующего, при этом электропроводящую композицию наносят послойно от электрода к электроду до взаимокompенсации статической погрешности удельной электропроводимости поверхности со снижением удельного сопротивления и со смещением 1-2 верхних слоев на 2-3% межэлектродного расстояния, а в качестве электродов используют медную луженую плетенку.