(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 1 月 5 日 (05.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/000899 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 23/06 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) *C08K 3/14* (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) *H01C 7/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/087896

(22) 国际申请日: 2016 年 6 月 30 日 (30.06.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510371968.X 2015 年 6 月 30 日 (30.06.2015) CN

(71) 申请人: **瑞侃电子（上海）有限公司 (RAYCHEM ELECTRONICS (SHANGHAI) LTD.)** [CN/CN]; 中国上海市漕河泾开发区钦江路 287 号, Shanghai 200233 (CN)。 **泰科电子公司 (TYCO ELECTRONICS CORPORATION)** [US/US]; 美国宾夕法尼亚州伯温市韦斯特莱克斯德里伍街 1050 号, Pennsylvania 19312 (US)。

(72) 发明人: **傅英松 (FU, Yingsong)**; 中国上海市漕河泾开发区钦江路 287 号, Shanghai 200233 (CN)。 **陈建华 (CHEN, Jianhua)**; 中国上海市漕河泾开发区钦江路 287 号, Shanghai 200233 (CN)。 **金铭俊 (JIN, Mingjun)**; 中国上海市漕河泾开发区钦江路 287 号, Shanghai 200233 (CN)。 **周志勇 (ZHOU, Zhiyong)**; 中国上海市漕河泾开发区钦江路 287 号, Shanghai 200233 (CN)。 **郑伟 (ZHENG, Wei)**; 中国上海市漕河泾开发区钦江路 287 号, Shanghai 200233 (CN)。 **胡成 (HU, Cheng)**; 中国上海市漕河泾开发区钦江路 287 号, Shanghai 200233 (CN)。

(74) 代理人: **中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.)**; 中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) **Title**: CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION, CONDUCTIVE POLYMER SHEET, ELECTRICAL DEVICE AND PREPARATION METHODS THEREFOR

(54) **发明名称** : 导电聚合物组合物、导电聚合物片材、电气器件以及它们的制备方法

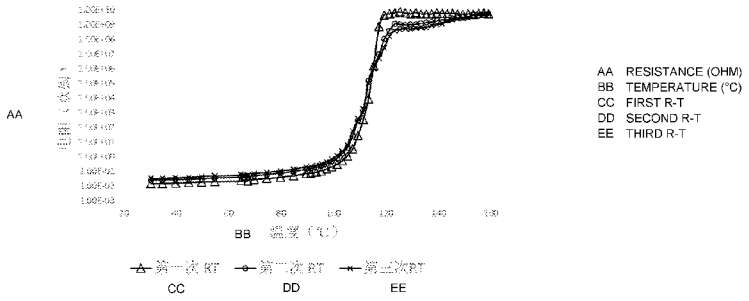


图 8B

(57) **Abstract**: Provided are a conductive polymer composition, a conductive polymer sheet, an electrical device and preparation methods therefor. The conductive polymer composition of the present invention comprises a polymer powder and a conductive powder at a volume ratio of 35 : 65 to 65 : 35, wherein the polymer comprises at least one semi-crystalline polymer selected from polyolefins, a copolymer of at least one olefin and at least one non-olefin monomer copolymerizable therewith and a thermoformable fluorine-containing polymer; the conductive powder comprises at least one powder of a transition metal carbide, a transition metal silicon carbide, a transition metal aluminium carbide and a transition metal tin carbide; and the size distribution of the conductive powder satisfies: $20 > D_{100}/D_{50} > 6$, wherein D_{50} represents the corresponding particle size when the cumulative particle size distribution percentage in the conductive powder reaches 50%, and D_{100} represents the maximum particle size. The conductive polymer composition has an excellent processing performance, and can be used for preparing a PPTC device with an ultralow resistance which can be stable in air without an oxygen barrier coating.

(57) **摘要**:

[见续页]

WO 2017/000899 A1

(84) **指定国** (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明提供一种导电聚合物组合物、导电聚合物片材、电气器件以及它们的制备方法。本发明的导电聚合物组合物包含体积比为 35:65 至 65:35 的聚合物粉末和导电粉末，其中所述聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，所述导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种粉末，并且所述导电粉末的尺寸分布满足：$20 > D_{100}/D_{50} > 6$，其中 D_{50} 表示导电粉末中的累计粒度分布百分比达到 50％时所对应的粒径，D_{100} 表示最大粒径。所述导电聚合物组合物具有优异的加工性能，可以用于制备无需氧气阻隔涂层就可在空气中稳定的超低电阻 PPTC 器件。

导电聚合物组合物、导电聚合物片材、电气器件以及它们的制备方法

技术领域

本发明涉及导电聚合物组合物、导电聚合物片材、电气器件以及它们的制备方法，尤其涉及可用于制备具有空气稳定性、超低电阻、聚合物正温度系数（Polymer Positive Temperature Coefficient，PPTC）特征的器件的导电聚合物组合物，以及由其形成的导电聚合物片材和电气器件。

背景技术

PPTC 是具有正温度系数特征的过流保护器件，其作用为串联在电路中，当电路电流正常时，PPTC 处于低阻状态，当电路发生短路或者过载时，PPTC 跃迁至高阻状态，从而对电路进行快速，准确的限制和保护，当故障排除后，PPTC 自动恢复至低阻状态。

现代电子产业的发展，对 PPTC 元器件的要求也越来越高，小型化、低电阻化、性能稳定化是 PPTC 元器件发展的趋势。对于低电阻 PPTC 元器件，目前使用的 PPTC 材料主要有两大类。第一类为金属基（如镍粉，铜粉等）PPTC 材料，金属基 PPTC 元器件具有低电阻，易加工等优点，但金属基 PPTC 材料在生产加工以及后续使用过程中易发生氧化，导致 PPTC 元器件电阻升高造成 PPTC 元器件失效(保持电流降低)。第二类为碳化物基（如碳化钛，碳化钨等）PPTC 材料，金属碳化物基 PPTC 元器件具有低电阻，在空气中稳定(在空气中不易氧化)的优点，但碳化物基 PPTC 材料加工性能差，生产出质量稳定且超低电阻（电阻率低于 200 uΩ • cm）的 PPTC 仍具有较大的挑战。

发明内容

本发明旨在解决碳化物基 PPTC 材料存在的问题，从而在获得超低电阻，加工性能优异，电性能稳定的 PPTC 器件。

为了实现本发明的上述目的，本发明的一个方面提供一种导电聚合物组合物，其包含体积比为65：35至35：65的聚合物和导电粉末，其中所述聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，所述导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种粉末，并且所述导电粉末的尺寸分布满足：$20> D_{100}/D_{50} >6$，其中 D_{50} 表示导电粉末中的累计粒度分布百分比达到50%时所对应的粒径，D_{100} 表示最大粒径。

本发明还提供一种导电聚合物片材，其通过本发明的导电聚合物组合物熔融挤出成型而获得。

本发明还提供一种电气器件，其包括第一电极、第二电极和夹在第一、第二电极之间的导电聚合物层，所述导电聚合物层由本发明的导电聚合物组合物形成。

本发明的另一个方面提供一种用于获得空气稳定性超低电阻的正温度系数聚合物材料的方法，所述方法包括将体积比为65：35至35：65的聚合物和导电粉末共混，所述聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，所述导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种粉末，并且所述导电粉末的尺寸分布满足：$20> D_{100}/D_{50} >6$，其中 D_{50} 表示粒径分布中占50%所对应的粒径，D_{100} 表示最大粒径。

本发明还涉及一种制备具有正温度系数特征的空气稳定性过电流保护器件的方法，所述方法包括将通过上述方法获得的正温度系数聚合物材料挤出成型，并且与第一电极和第二电极层压。

根据本发明，可以解决碳化物PPTC加工性能差，电阻偏高的问题，并且能够制备无需氧气阻隔涂层就可在空气中稳定的超低电阻PPTC器件。

附图说明

参考以下附图对本发明的多个实施例进行详细说明，以便于更全面地理解本发明，其中：

图 1 显示了三种导电粉末的 SEM 图。

图 2 为图 1 所示的三种导电粉末与聚乙烯复合材料的流变曲线图。

图 3 显示了 6 种碳化钨粉的电阻率及尺寸分布。

图 4 显示了两批次碳化钨粉经分选后 D_{100}/D_{50} 与电阻率关系图。

图 5 显示了同一厂家两种不同规格碳化钨粉复配率与电阻率间的关系。

图 6 显示了尺寸分布相同但总碳(C.T.)含量不同对电阻率的影响。

图 7 为制备 PPTC 器件的一般工艺流程的示意图。

图 8 显示了根据本发明的一种 PPTC 器件及其电阻-温度(RT)曲线图。

具体实施方式

如上所述，本发明旨在提供加工性能优异的、具有空气稳定性的超低电阻 PPTC 材料，及其制备方法，以及用其制备的 PPTC 片材和 PPTC 器件。

PPTC 器件是将 PPTC 片材（通过导电粉与半结晶聚合物复合共混，造粒，挤出加工获得）在辐照后冲片，焊接组装而成。为了获得低电阻 PPTC 器件，导电粉末的选择非常关键。

导电炭黑，碳化物粉及金属粉是 PPTC 的常用导电粉末，他们的粉末电阻率分别为～1.0×10^{-3} ohm • cm ～1.0×10^{-5} ohm • cm 和～1.0×10^{-6} ohm • cm。基于电阻率数据，碳化物和金属粉作为导电材料可以获得低电阻。以金属粉作为导电粉末可以获得超低的初始电阻。

以镍粉 Inco255 为导电粉末（镍粉体积比 40%）和聚乙烯共混可以获得超低电阻率的 PPTC 片材(电阻率低于 200μΩ • cm)，其加工性能优异。在挤出加工过程中，粉末的尺寸及形貌会发生较大的改变。镍粉 Inco255 在加工前为树

枝状结构，因镍粉软而加工后成为类球形结构。镍粉在加工、储存及使用过程中可能会氧化，从而导致 PPTC 器件电阻升高。虽然 采用氧气阻隔优异的涂料对芯片暴露区域进行涂覆以隔绝氧气，可以防止金属粉体氧化，但涂料涂覆的工艺复杂，未能完美包覆的器件难以检测。

过渡金属碳化物具有极高的熔点，低的摩擦系数，化学惰性，抗氧化和良好的导热和导电性，其在电子工业的应用越来越广泛，并逐渐体现其重要的作用。采用碳化物材料(如碳化钛，碳化钨等)与通用聚烯烃（如高密度聚乙烯 HDPE、低密度聚乙烯 LDPE，乙烯乙烯乙酸酯 EVA 等）复合，可以得到在空气中稳定的 PPTC。但普通碳化物为多角状（如碳化钛），其硬度高（碳化物的硬度大约为镍材的 10 倍），在干混、挤出及层压过程中会出现加工困难，表现为螺杆和炮筒磨损严重，成品厚度难于控制，且粉末在树脂基体中局部分散不均匀，导致成品间批次性差异大，性能不稳定。

根据本发明的一个实施例，通过调节导电粉末的尺寸分布，可以控制导电粉末的电阻率大小，其中出人意料地发现，在平均尺寸基本相同的情况下，较宽的尺寸分布更有利于获得较低的电阻。例如，$D_{100}/D_{50}>6$ 可获得超低的电阻率（低于 200 μΩ • cm），其中 D_{100} 表示最大粒径，D_{50} 表示导电粉末中的累计粒度分布百分比达到 50%时所对应的粒径。D_{50} 的物理意义是粒径大于它的颗粒占 50%，小于它的颗粒也占 50%，D_{50} 也叫中位径或中值粒径。

根据本发明的一个实施例，导电粉末的表面形貌对碳化物粉末的流动性以及与聚合物复合时的加工性能也有显著影响，当选取类球形导电粉末时，与非球形的碳化物相比，可以显著提高加工性能，而且在同等加工条件下，可以提高导电粉末的填充量，从而降低 PPTC 片材的电阻。

根据本发明的一个实施例，对于过渡金属碳化物而言，电阻的大小与碳化物中碳含量有直接的关系。在颗粒尺寸分布类似的条件下，具有较低碳含量的碳化物电阻率偏低。例如，碳化钨中碳含量在 T.C.<6.0% 时，特别地，T.C.的含量在 5.90%左右时可得到低的电阻。而 T.C.>6.0%时，电阻率偏高。

基于上述发现，本发明提供了一种导电聚合物组合物、导电聚合物片材、电气器件以及它们的制备方法。

具体而言，根据本发明的一个方面，提供一种导电聚合物组合物，包含体积比为 65：35 至 35：65 的聚合物和导电粉末，其中所述聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，所述导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种，并且所述导电粉末的尺寸分布满足：$20> D_{100}/D_{50} >6$。

根据本发明的一个实施例的组合物的聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，其中聚烯烃类包括聚丙烯、聚乙烯（包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯）、或乙烯和丙烯的共聚物；所述共聚物包括乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物；所述可热成型含氟聚合物包括聚偏氟乙烯，和乙烯/四氟乙烯共聚物等。

根据本发明的一个实施例的导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种。例如碳化钛、碳化钨、碳硅化钛、碳铝化钛、碳锡化钛等。碳硅化钛、碳铝化钛、碳锡化钛等具有与碳化钨类似的性质。

上述导电粉末优选为类球形形状。此处，术语“类球形”包括理想球形以及与其类似的形状。在本发明中，术语“类球形”与“球形”可以互换使用。

可以采用多种方法获得本发明的具有类球形形状的导电粉末，包括但不限于离心旋转法，旋转雾化法，离心旋转冷凝法，感应或电阻加热球化法，等离子体球化法，气体雾化法等。

根据本发明的一个实施例，导电粉末的平均颗粒大小可以为 0.1 至 50 μm。在一些实施方案中，导电粉末的尺寸满足：D_{50}<5 μm，D_{100}<50 μm。

为了获得超低的电阻率（低于 200 μΩ • cm），根据本发明的一个实施例的导电粉末优选具有较宽的尺寸分布。优选地，D_{100}/D_{50} > 6。D_{100}/D_{50} 的上限值可以为 20，优选 10。

当将两种导电粉末混合，以满足 D_{100}/D_{50} > 6 时，本发明也得到类似的结论。

另外，由于过渡金属一般具有可变价态，在其碳化物中，可以存在 M_xC 相（M 表示过渡金属，x 大于 1），这种 M_xC 相的存在会降低碳化物中的总碳含量。以碳化钨（WC）为例，纯 WC 的理论总碳含量为 6.18%，但 WC 物相中通常含有 W_2C（W_2C 是亚稳态相），WC 中含有少量 W_2C 时总碳含量会降低。本发明发现，在颗粒尺寸分布类似的条件下，具有较低碳含量的碳化物电阻率偏低。例如，碳化钨中碳含量在 T.C.<6.0%时（其中 T.C.是以质量计的 100%×C/WC），特别地，T.C.的含量在 5.90%左右时可得到低的电阻。而 T.C.>6.0%时，电阻率偏高。对碳化钛(TiC)来讲，按化学计量比总碳含量应该为 20.03%，而当总碳含量在 19.0～19.5 间时，电阻会更低。所以，总碳含量比按化学计量比低 3%到 5%有利于获得低电阻体系。因此，在本发明中，优选过渡金属碳化物中的碳含量比化学计量比的过渡金属碳化物 MC（M 为过渡金属元素）的理论总碳含量低 2%至 5%，优选低 3%至 5%。

自由碳(F.C.),含量要尽量低，一般要求 F.C.<0.3%，最好低于 0.05%。

本发明中，为了使导电粉末能够均匀地分散在聚合物中并且确保一定的低电阻，聚合物与导电粉末的体积比可以为 65：35 至 35：65，优选 60：40 至 40：60，更优选 55：45 至 45：55，最优选聚合物和导电粉末以大致相等的体积比混合。。

根据本发明的一个实施例的导电聚合物组合物可以包含除上述聚合物和导电粉末之外的组分，例如，无机填料或其他聚合物材料，以及加工助剂和润滑剂等添加剂，前提是不损害本发明的导电聚合物组合物的低电阻和加工性

能。

本发明还提供一种导电聚合物片材，其通过本发明的导电聚合物组合物熔融挤出成型而获得。

根据本发明的一个实施例的导电聚合物片材可以用作 PPTC 片材，用于制备 PPTC 器件。

具体地，可以通过将根据本发明一个实施例的导电聚合物组合物的各种组分复合共混，造粒，然后挤出加工，而获得导电聚合物片材。

优选地，根据本发明的一个实施例的导电聚合物片材的电阻率低于 200 μΩ·cm。

本发明还提供一种电气器件，其包括第一电极、第二电极和夹在第一、第二电极之间的导电聚合物层，所述导电聚合物层由本发明的导电聚合物组合物形成。

优选地，上述导电聚合物层可以由本发明的导电聚合物片材形成，并且进一步地，导电聚合物片材的电阻率低于 200 μΩ·cm。

根据本发明的一个实施例的导电聚合物组合物可用于制备电气器件，例如电路保护器件，加热器，电阻器，和热指示器。虽然电路保护器件可具有任何形状，但是尤其有用的电路保护器件包括两个层状的电极，优选金属箔电极，和夹在电极之间的导电聚合物层组成。

通常器件包括引线，该引线被紧固例如焊接或熔接到电极。该引线适合于插入到印刷电路板中或适合于表面安装在印刷电路板上。电路保护器件尤其适合于例如电池保护的应用，其中引线以条带或带的形式存在并且电连接到例如电池端子的基板（如图 8A 所示）。

当根据本发明的一个实施例的电气器件用作如电路保护器件时，所述电气器件是具有正温度系数特征的过电流保护器件，并且过电流保护器件在非保护状态下（此时，器件处于正常工作温度）的电阻率低于 200 μΩ·cm。

根据本发明的一个实施例的电气器件尤其适用于点焊及无铅回流焊接工艺。

根据本发明的另一方面，提供一种用于获得空气稳定性超低电阻的正温度系数聚合物材料的方法，所述方法包括将体积比为65：35至35：65的聚合物和导电粉末共混，所述聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，所述导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种，并且所述导电粉末的尺寸分布满足：$20> D_{100}/D_{50} >6$。

根据本发明一个实施例的上述方法中使用的聚合物和导电粉末与在本发明的导电聚合物组合物中所述的聚合物和导电粉末相同。

其中，导电粉末优选是类球形的。球形导电粉末通过离心旋转法，旋转雾化法，离心旋转冷凝法，感应或电阻加热球化法，等离子体球化法，或气体雾化法制备。

导电粉末的尺寸分布优选满足：$20 >D_{100}/D_{50} > 6$。这样的尺寸分布可以气流筛选方式获得，例如对于同一种碳化钨粉，可以采用旋风分离器将碳化钨粉体分成不同尺寸及尺寸分布的产品。此外，也可以通过将两种碳化钨粉按照一定的比例复配，来获得 $D_{100}/D_{50} > 6$ 的尺寸分布。

另外，对于过渡金属碳化物而言，可以通过控制其中的碳含量，来获得更低的电阻率。以碳化钨（WC）为例，碳原子嵌入钨金属晶格间隙，在不破坏原有金属晶格的前提下形成填隙固溶体，其给予碳化钨以良好的导电性。纯WC的理论总碳含量为6.18%，但WC物相中通常含有 W_2C（W_2C 是亚稳态相），WC中含有少量 W_2C 时总碳含量会降低。而在颗粒尺寸分布类似的条件下，具有较低碳含量的碳化物电阻率偏低。例如，碳化钨中碳含量在T.C.<6.0%时可得到低的电阻，而T.C.>6.0%时，电阻率偏高。对碳化钨钛(TiC)来讲，按

化学计量比总碳含量应该为 20.03%，而总碳含量在 19.0～19.5 间时，电阻会更低。因此，在本发明中，可以通过控制过渡金属碳化物中的碳含量，使其比化学计量比的过渡金属碳化物 MC（M 为过渡金属元素）的理论总碳含量低 2%-5%，来获得更低的电阻率。

根据本发明一个实施例，聚合物和导电粉末的共混可以通过以下方式实现：在高速混合机中物理共混，或者在挤出机（包括双螺杆挤出机和往复式单螺杆挤出机）中熔融共混挤出。在熔融共混挤出时，熔融共混温度根据所用的聚合物的具体种类而定。

通过上述共混方法，可以获得导电粉末均匀分布在聚合物中的聚合物材料。

本发明还涉及一种制备具有正温度系数特征的空气稳定性过电流保护器件的方法，所述方法包括将通过上述方法获得的正温度系数聚合物材料挤出成型，并且与第一电极和第二电极层压。

根据本发明一个实施例的制备过电流保护器件的方法还可以包括在层压后进行切片的步骤，以及冲片和切割成型等后装配步骤。

图 7 显示了制备 PPTC 器件的一般工艺流程。首先，将作为导电粉末的过渡金属碳化物分级，例如以气流筛选方式进行分级，获得满足 $D_{100}/D_{50}>6$ 尺寸分布的球形碳化物粉末。然后，将该碳化物粉末与聚合物粉末混合（干混），获得共混粉末。将该共混粉末在双螺杆或单螺杆作用下熔融共混挤出造粒。将获得的颗粒材料挤出加工成型，形成片材，并且与电极材料层压。然后，经切片，再经冲片和切割成型等后装配步骤，获得 PPTC 器件，例如 PPTC 芯片。

根据本发明的一个实施例，通过使导电粉末具有较宽的尺寸分布，例如 $20>D_{100}/D_{50}>6$，可以在平均尺寸基本相同的情况下获得超低的电阻率（低于 200 μΩ • cm）。另外，通过选取球形导电粉末，克服了普通过渡金属碳化物难以加

工且在聚合物树脂基体中分散不均匀的问题，可以显著提高导电粉末的加工性能，并且可以提高导电粉末的填充量，从而降低 PPTC 片材的电阻。而且，对于过渡金属碳化物而言，可以通过控制过渡金属碳化物中的碳含量，使其比化学计量比的过渡金属碳化物 MC 的理论总碳含量低 2%-5%，来获得更低的电阻率。因此，本发明能够提供加工性能优异的、具有空气稳定性的超低电阻 PPTC 材料，采用这样的 PPTC 材料，可以制备无需氧气阻隔涂层就可在空气稳定的超低电阻 PPTC 器件。

具体实施例

以下通过举例说明的方式示出若干具体实施例。应当理解，在不脱离本发明的范围或精神的情况下，设想了其他实施例并可以进行修改。因此，以下的具体实施例不具有限制性意义。

实施例中使用的主要原料总结在表 1 中。

表 1

名称	简称	供应商	商品号
导电镍粉	Ni	Inco	Inco255
碳化钛	TiC	株洲三立公司	FTiC-1
聚乙烯	PE	Petrothene	LB8320
高密度聚乙烯	HDPE	MarFlex	9607
不同种类的碳化钨粉	成都	成都核八五七新材料有限公司	1WC
	日本	日本新金属有限公司	WC-15 WC-50
	厦门	厦门金鹭特种合金有限公司	GWC030
	在邦	上海在邦化工有限公司	ZBW15
	广东	广东翔鹭钨业股份有限公司	XLWC30
	章源	章源钨业有限公司	ZWC30

实施例 1- 球形 WC 的加工性能

选取 Inco 公司生产的树枝状导电镍粉，株洲三立公司生产的多角状 TiC 和成都核八五七新材料有限公司生产的类球形 WC 粉，三者的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示。将它们分别以相同的体积比（导电粉体的体积比为 45%），在相同的条件下与 Petrothene 公司生产的 PE (聚乙烯)共混并熔融挤出，测量所获得的复合材料的流变曲线。如图 2 所示，在同样体积比条件下，WC 体系（45%WC/55%PE）的动态粘度明显要低于 TiC 体系（45%TiC/55%PE）

和 Ni 体系（45%Ni/55%PE），表明碳化钨/聚乙烯复合物的加工性能优异。

实施例 2- 碳化物电阻率与颗粒尺寸分布

选取 6 种平均尺寸基本相同(D_{50}<5μm)的碳化钨粉体（成都、日本、厦门、在邦、广东和章源），测量其尺寸分布和电阻率。

图 3A 显示了电阻率与 WC 尺寸分布的关系，图 3B 是相应 WC 颗粒的尺寸分布图。

如图 3A 所示，D_{100}/D_{50}>6 的三种粉体获得了超低电阻。

实施例 3- 碳化物电阻率与颗粒尺寸分布

将获自成都核八五七新材料有限公司的两批次碳化钨粉采用旋风分离器分成不同尺寸及尺寸分布的产品，然后测量 D_{100}/D_{50} 与电阻率关系。

如图 4 所示，采用平均粒径小但尺寸分布窄的粉体电阻率反而增加，在 D_{50}<5μm 的情况下，当 D_{100}/D_{50}<6 时，电阻率超过了 200 μΩ • cm。

实施例 4-碳化物电阻率与颗粒尺寸分布

选取日本新金属有限公司的两种规格的碳化钨粉（WC-15 和 WC-50），将它们按不同比率复配，并且测量复配率与电阻率间的关系。

图 5B 是两种碳化钨粉的尺寸分布图，图 5A 显示了电阻率随两种碳化钨比例的变化。

如图 5A 所示，将两种碳化钨粉按照一定的比例复配，当 WC-15/WC-50 的比例超过 5：5 时（例如，WC-15/WC-50>6：4），可以获得低于 200 μΩ • cm 的电阻率。

实施例 5- 碳化物中碳含量对电阻率的影响

选取厦门金鹭特种合金有限公司的两种碳化钨粉（厦门-20 和厦门-46）和广东翔鹭钨业股份有限公司的两种碳化钨粉（广东-17 和广东-18），分别测量

其尺寸分布、碳含量和电阻率。

图 6A 显示了上述四种碳化钨的尺寸分布，图 6B 显示了碳含量和电阻率的关系。

从图 6 的结果可以看出，WC 中总碳含量由于含有少量 W_2C 而低于理论总碳含量(6.18%)。在颗粒尺寸分布类似的条件下，具有较低碳含量的碳化物电阻率偏低。其中，碳化钨中碳含量在 T.C.<6.0%时（T.C.是以质量计的 100%×C/WC），特别地，T.C.的含量在 5.90 左右时可得到低的电阻。而 T.C.>6.0 时，电阻率偏高。

实施例 6- PPTC 芯片的 RT 曲线

将按体积比计为 55%的 HDPE（高密度聚乙烯，供应商：Marflex）和 45%的碳化钨粉（平均颗粒尺寸为 3.58 μm，D_{100}/D_{50} = 6.30，T.C. = 5.91，供应商：成都核八五七新材料有限公司），经共混熔融挤出，覆上电极，加工成 PPTC 片材（电阻率为 170 μΩ • cm），制成 2.8mm(宽)x3.6mm(长)x0.33mm（高）的芯片，并组装成适合于点焊或无铅回流焊的器件（如图 8A），测量其初始电阻为 8.5mohm，并且测量电阻-温度（RT）曲线。如图 8B 所示，在三次 RT 曲线中，RT 的纵坐标值基本保持恒定，同时发生电阻转折的温度点也基本保持恒定，表明本实施例样品的 RT 曲线的重复性好。

在不偏离本发明的范围和精神的前提下，对本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。应当理解，本发明并非意图受本文所给出的示例性实施例和实例的不当限制，这些实例和实施例仅以举例的方式提供，本发明的范围旨在仅受所附权利要求的限制。

权 利 要 求

1、一种导电聚合物组合物，包含体积比为 65：35 至 35：65 的聚合物和导电粉末，其中所述聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，所述导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种粉末，并且所述导电粉末的尺寸分布满足：$20> D_{100}/D_{50} >6$，其中 D_{50} 表示导电粉末中的累计粒度分布百分比达到 50% 时所对应的粒径，D_{100} 表示最大粒径。

2、根据权利要求 1 所述的导电聚合物组合物，其中所述聚烯烃类包括聚丙烯、聚乙烯或乙烯和丙烯的共聚物；所述共聚物包括乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物；所述可热成型含氟聚合物包括聚偏氟乙烯，或乙烯/四氟乙烯共聚物。

3、根据权利要求 2 所述的导电聚合物组合物，其中所述聚乙烯包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯或线型低密度聚乙烯。

4、根据权利要求 1 所述的导电聚合物组合物，其中所述导电粉末分散在所述聚合物中。

5、根据权利要求 1 所述的导电聚合物组合物，其中所述导电粉末包括碳化钛、碳化钨、碳硅化钛、碳铝化钛或碳锡化钛。

6、根据权利要求 1 所述的导电聚合物组合物，其中所述导电粉末是类球形的。

7、根据权利要求 1 所述的导电聚合物组合物，其中所述导电粉末的 $D_{50}<5\mu m$，$D_{100}<50\mu m$。

8、根据权利要求 1 所述的导电聚合物组合物，其中所述导电粉末的尺寸分布满足：

$10 > D_{100}/D_{50} > 6$。

9、根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的导电聚合物组合物，其中所述过渡金属碳化物中的碳含量比化学计量比的过渡金属碳化物MC的理论总碳含量低 2%至 5%，其中 M 表示过渡金属元素。

10、根据权利要求 9 所述的导电聚合物组合物，其中所述导电粉末是碳化钨 WC，并且 WC 中碳含量 T.C.为 5.90%至 6.00%，其中 T.C.是以质量计的 100%×C/WC；或所述导电粉末是碳化钛 TiC，并且 TiC 中碳含量 T.C. 为 19.0%至 19.5%，其中 T.C.是以质量计的 100%×C/TiC。

11、一种导电聚合物片材，其通过将根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的导电聚合物组合物熔融挤出成型而获得。

12、一种电气器件，包括第一电极、第二电极和夹在第一、第二电极之间的导电聚合物层，所述导电聚合物层由根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的导电聚合物组合物形成。

13、根据权利要求 12 所述的电气器件，所述电气器件是具有正温度系数特征的过电流保护器件。

14、根据权利要求 13 所述的电气器件，其中所述过电流保护器件在非保护状态下的电阻率低于 200 μΩ·cm。

15、根据权利要求 12 至 14 中任一项所述的电气器件用于点焊及无铅回流焊接工艺的用途。

16、一种用于获得空气稳定性超低电阻的正温度系数聚合物材料的方法，

所述方法包括将体积比为65：35至35：65的聚合物和导电粉末共混，所述聚合物包括至少一种选自聚烯烃类、至少一种烯烃与至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物和可热成型含氟聚合物的半结晶聚合物，所述导电粉末包括过渡金属碳化物、过渡金属碳硅化物、过渡金属碳铝化物和过渡金属碳锡化物中的至少一种粉末，并且所述导电粉末的尺寸分布满足：$20> D_{100}/D_{50} >6$，其中 D_{50} 表示导电粉末中的累计粒度分布百分比达到50%时所对应的粒径，D_{100} 表示最大粒径。

17、根据权利要求16所述的方法，其中所述导电粉末包括碳化钛、碳化钨、碳硅化钛、碳铝化钛或碳锡化钛。

18、根据权利要求16所述的方法，其中所述导电粉末是类球形的。

19、根据权利要求18所述的方法，其中所述类球形的导电粉末通过离心旋转法，旋转雾化法，离心旋转冷凝法，感应或电阻加热球化法，等离子体球化法，或气体雾化法制备。

20、根据权利要求16所述的方法，其中所述导电粉末的尺寸分布满足：$10 > D_{100}/D_{50} > 6$。

21、根据权利要求20所述的方法，其中所述导电粉末通过气流筛选方式获得。

22、根据权利要求21所述的方法，其中所述导电粉末通过旋风分离器分离获得。

23、根据权利要求20所述的方法，其中所述导电粉末由两种以上的导电粉末复配获得。

24、根据权利要求16至23中任一项所述的方法，其中控制过渡金属碳化物中的碳含量，使其比化学计量比的过渡金属碳化物MC的理论总碳含量低2%

至 5%，其中 M 表示过渡金属元素。

25、根据权利要求 24 所述的方法，其中所述导电粉末是碳化钨 WC，并且 WC 中碳含量 T.C.为 5.90%至 6.00%，其中 T.C.是以质量计的 100%×C/WC；或者，所述导电粉末是碳化钛 TiC，并且 TiC 中碳含量 T.C. 为 19.0%至 19.5%，其中 T.C.是以质量计的 100%×C/TiC。

26、根据权利要求 16 所述的方法，其中所述共混包括在高速混合机中物理共混或在挤出机中熔融共混挤出。

27、一种制备具有正温度系数特征的空气稳定性过电流保护器件的方法，包括将通过权利要求 16 至 26 中任一项所述的方法获得的正温度系数聚合物材料挤出成型，并且与第一电极和第二电极层压。

28、根据权利要求 27 所述的方法，还包括在层压后进行切片的步骤，以及任选的后装配步骤，所述后装配包括冲片和切割成型。

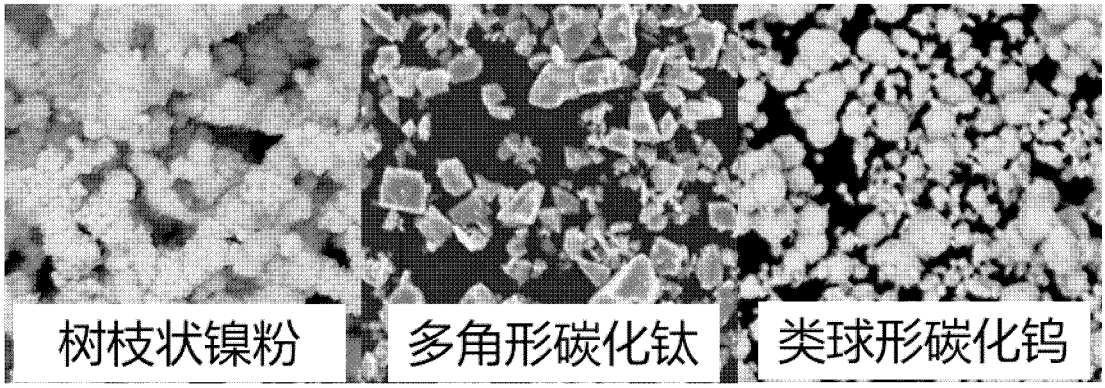

树枝状镍粉
多角形碳化钛
类球形碳化钨

图 1

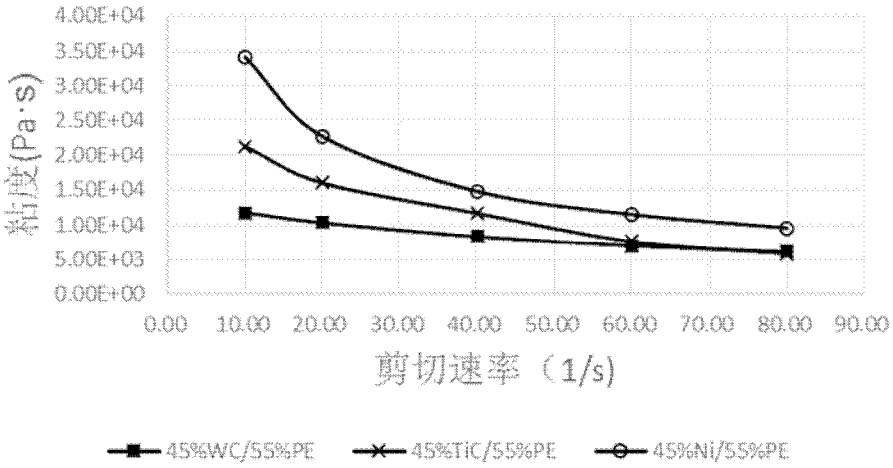

4.00E+04
3.50E+04
3.00E+04
2.50E+04
2.00E+04
1.50E+04
1.00E+04
5.00E+03
0.00E+00
粘度(Pa·s)
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
70.00
80.00
90.00
剪切速率（1/s)
45%WC/55%PE
45%TiC/55%PE
45%Ni/55%PE

图 2

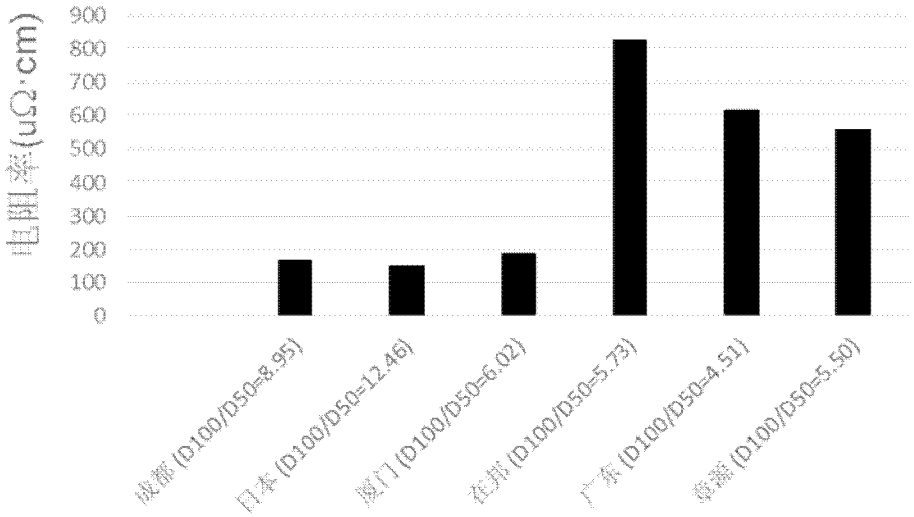

电阻率(uΩ·cm)
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
成都 (D100/D50=8.95)
日本 (D100/D50=12.46)
厦门 (D100/D50=6.02)
在邦 (D100/D50=5.73)
广东 (D100/D50=4.51)
章源 (D100/D50=5.50)

图 3A

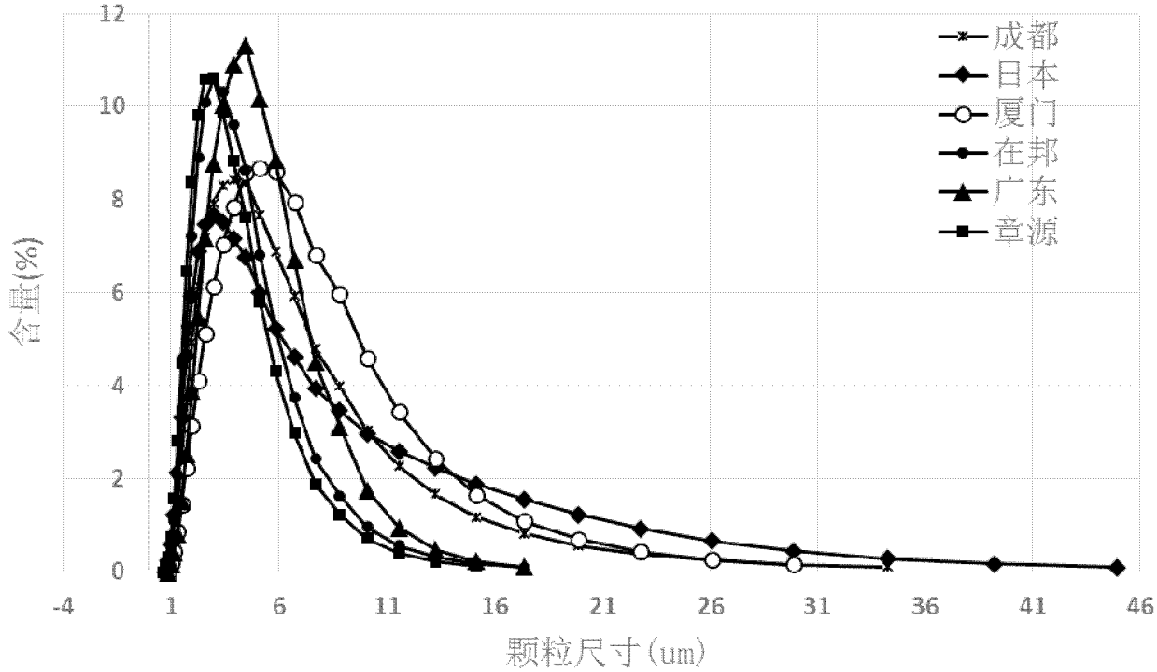

含量(%)
12
10
8
6
4
2
0
-4
1
6
11
16
21
26
31
36
41
46
颗粒尺寸(um)
成都
日本
厦门
在邦
广东
章源

图 3B

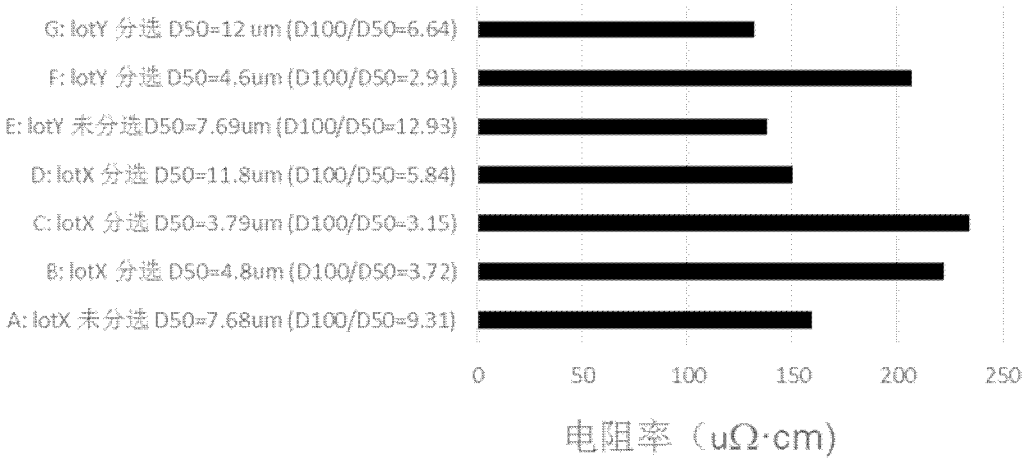

G: lotY 分选 D50=12 um (D100/D50=6.64)
F: lotY 分选 D50=4.6um (D100/D50=2.91)
E: lotY 未分选D50=7.69um (D100/D50=12.93)
D: lotX 分选 D50=11.8um (D100/D50=5.84)
C: lotX 分选 D50=3.79um (D100/D50=3.15)
B: lotX 分选 D50=4.8um (D100/D50=3.72)
A: lotX 未分选 D50=7.68um (D100/D50=9.31)
0
50
100
150
200
250
电阻率（uΩ·cm)

图 4

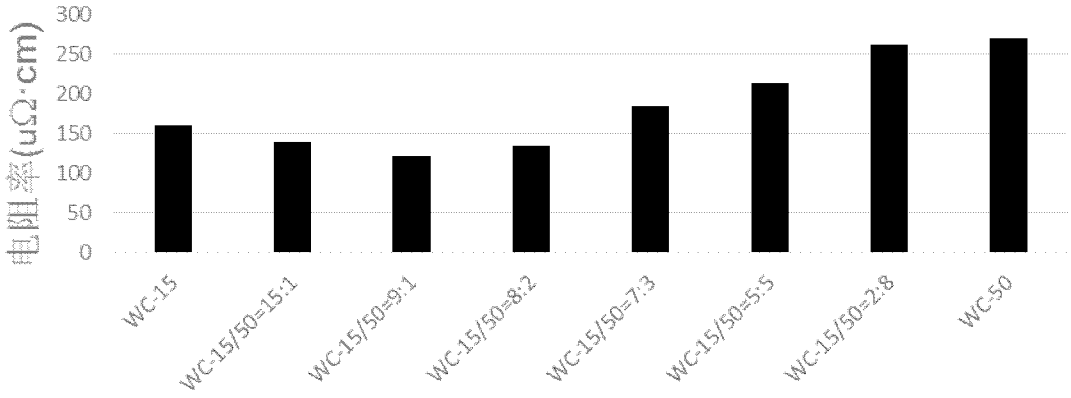

电阻率(uΩ·cm)
300
250
200
150
100
50
0
WC-15
WC-15/50=15:1
WC-15/50=9:1
WC-15/50=8:2
WC-15/50=7:3
WC-15/50=5:5
WC-15/50=2:8
WC-50

图 5A

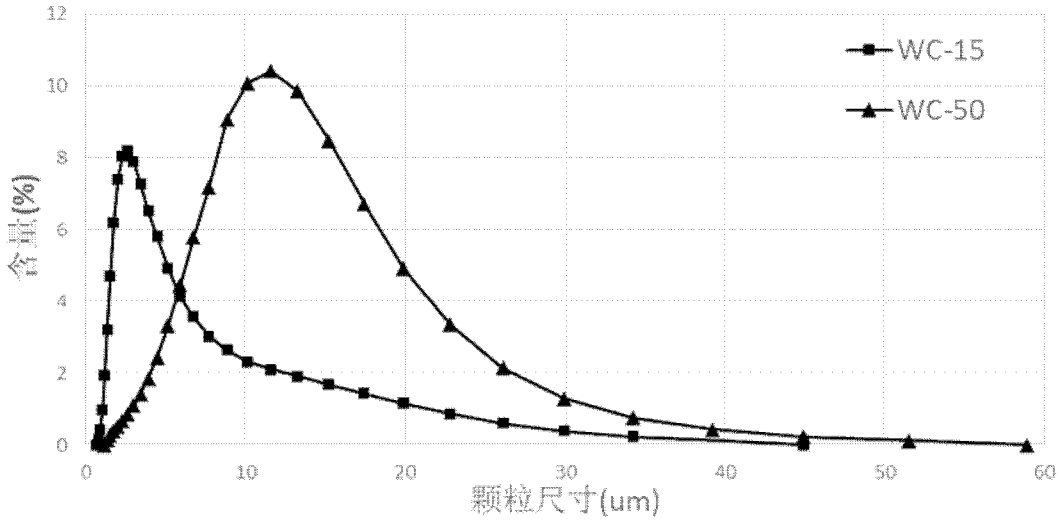

含量(%)
12
10
8
6
4
2
0
0
10
20
30
40
50
60
颗粒尺寸(um)
WC-15
WC-50

图 5B

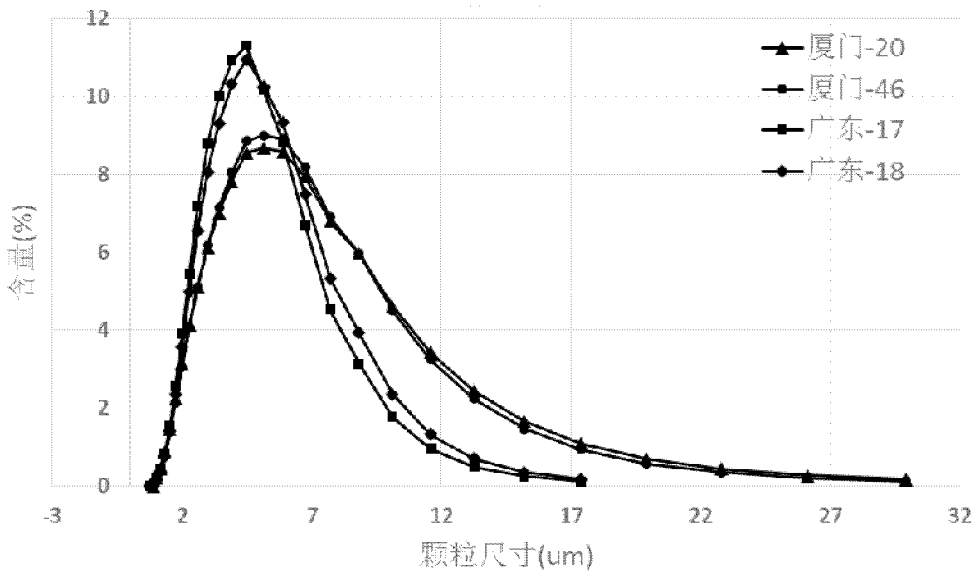


图 6A

碳化钨种类	C. T. (%)	电阻率 (μΩ·cm)
广东-17	5.89	62
广东-18	6.11	110
厦门-20	5.9	19
厦门-46	6.15	49

图 6B

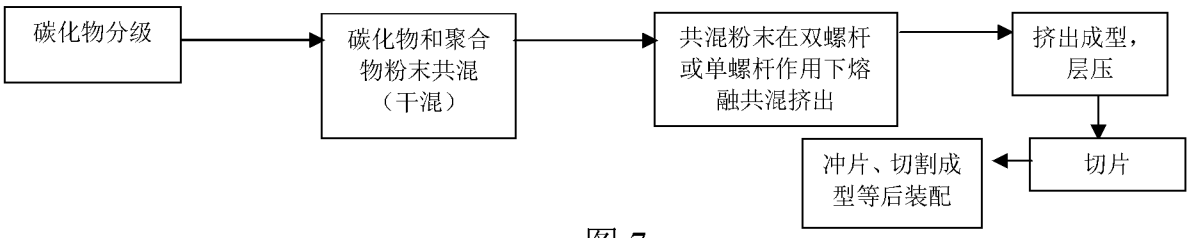

碳化物分级
碳化物和聚合物粉末共混（干混）
共混粉末在双螺杆或单螺杆作用下熔融共混挤出
挤出成型，层压
切片
冲片、切割成型等后装配

图 7

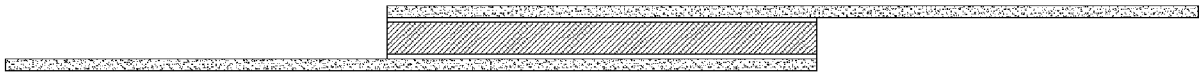


图 8A

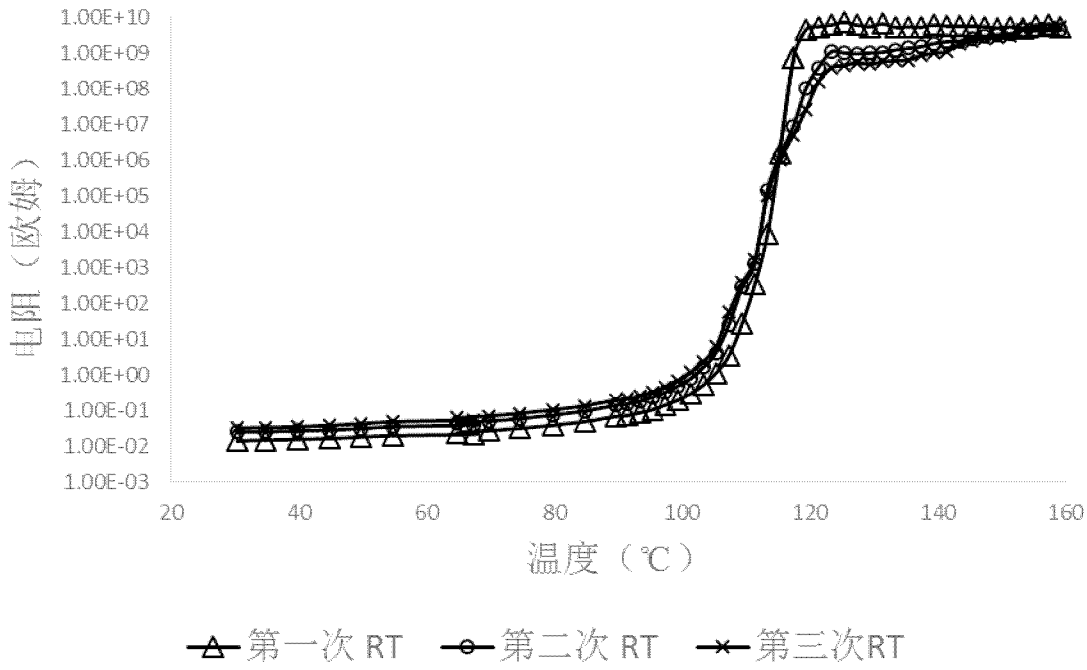

1.00E+10
1.00E+09
1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
1.00E+04
1.00E+03
1.00E+02
1.00E+01
1.00E+00
1.00E-01
1.00E-02
1.00E-03
电阻（欧姆）
20
40
60
80
100
120
140
160
温度（℃）
第一次 RT
第二次 RT
第三次RT

图 8B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/087896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/06 (2006.01) i; C08L 23/12 (2006.01) i; C08L 23/16 (2006.01) i; C08L 23/08 (2006.01) i; C08L 27/12 (2006.01) i; C08K 3/08 (2006.01) i; C08K 3/14 (2006.01) i; H01C 7/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K; H01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNKI: carbon aluminide, carbon stannide, particle size, conducting, conductive, carbide, silicide, aluminide, stannide, diameter, size, distribution

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103594215A (THINKING (CHANGZHOU) ELECTRONIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 19 February 2014 (19.02.2014), the whole document	1-28
A	JP 2005183750 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.), 07 July 2005 (07.07.2005), the whole document	1-28
A	JP 2003318008 A (NEC TOKIN CORP.), 07 November 2003 (07.11.2003), the whole document	1-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.2016)	**29 August 2016 (29.08.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **XIAO, Gang** Telephone No.: (86-10) **62084458**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/087896

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103594215 A	19 February 2014	US 2015132568 A1	14 May 2015
		TW I510537 B	01 December 2015
		TW 201518368 A	16 May 2015
JP 2005183750 A	07 July 2005	None	
JP 2003318008 A	07 November 2003	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/087896

A. 主题的分类

C08L 23/06(2006.01)i；C08L 23/12(2006.01)i；C08L 23/16(2006.01)i；C08L 23/08(2006.01)i；C08L 27/12(2006.01)i；C08K 3/08(2006.01)i；C08K 3/14(2006.01)i；H01C 7/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L; C08K; H01C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

VEN，CNABS，CNKI，导电，碳化物，硅化物，碳铝化物，碳锡化物，粒径，尺寸，分布，conducting，conductive，carbide，silicide，aluminide，stannide，diameter，size，distribution

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103594215 A (兴勤常州电子有限公司) 2014年 2月 19日 (2014-02-19) 全文	1-28
A	JP 2005183750 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 2005年 7月 7日 (2005-07-07) 全文	1-28
A	JP 2003318008 A (NEC TOKIN CORP) 2003年 11月 7日 (2003-11-07) 全文	1-28

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2016年 8月 23日	2016年 8月 29日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	**受权官员** 肖刚 电话号码 (86-10)62084458

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/087896

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103594215	A	2014年 2月 19日	US	2015132568	A1	2015年 5月 14日
				TW	I510537	B	2015年 12月 1日
				TW	201518368	A	2015年 5月 16日
JP	2005183750	A	2005年 7月 7日		无		
JP	2003318008	A	2003年 11月 7日		无		