

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-169367**(P2006-169367A)**(43) 公開日 **平成18年6月29日(2006.6.29)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/10 (2006.01)	C09D 11/10	3K034
H05B 3/14 (2006.01)	H05B 3/14 A	3K092
H05B 3/20 (2006.01)	H05B 3/20 386	4J039
H05B 3/84 (2006.01)	H05B 3/20 393	
	H05B 3/20 394	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-363204 (P2004-363204)	(71) 出願人	000004385
(22) 出願日	平成16年12月15日 (2004.12.15)		N O K株式会社
			東京都港区芝大門1丁目12番15号
		(74) 代理人	100101340
			弁理士 丸山 英一
		(72) 発明者	山田 直樹
			神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O
			K株式会社内
		Fターム(参考)	3K034 AA06 AA07 AA15 AA34 BB02
			BB05 BB06 BB08 BB14 BC12
			JA01
			3K092 QA05 QB17 QB21 QB31 QB76
			RF03 RF09 RF11 RF12 RF14
			RF17 VV01 VV03
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P T Cインク組成物、P T C材料及び面状発熱体

(57) 【要約】

【課題】良好な連続被膜を連続的に形成でき、生産効率に優れ工業化に適しており、且つ印刷品質に優れ、印刷コストを低減できるP T Cインク組成物及びこれを用いたP T C材料及び面状発熱体を提供する。

【解決手段】アクリル酸(A A)含量が20重量%以下のエチレン-アクリル酸共重合体(E A A)をデカリン、テトラリンまたはこれらの混合物中に加熱溶解させて得られる導電性粒子含有P T Cインク組成物に、極性ゴムを極性溶媒で溶解したゴム溶液を添加してなることを特徴とするP T Cインク組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル酸（ＡＡ）含量が２０重量％以下のエチレン－アクリル酸共重合体（ＥＡＡ）をデカリン、テトラリンまたはこれらの混合物中に加熱溶解させて得られる導電性粒子含有ＰＴＣインク組成物に、極性ゴムを極性溶媒で溶解したゴム溶液を添加してなることを特徴とするＰＴＣインク組成物。

【請求項 2】

極性ゴムが、アクリル系ゴム又はニトリルゴムであることを特徴とする請求項 1 記載のＰＴＣインク組成物。

【請求項 3】

極性溶媒が、誘電率の比較的高いアルコール類、エステル類、エーテル類またはケトン類あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のＰＴＣインク組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 の何れかに記載のＰＴＣインク組成物を用い、厚さ１００μｍ以下に形成してなることを特徴とするＰＴＣ材料。

【請求項 5】

請求項 4 記載のＰＴＣ材料からなることを特徴とする面状発熱体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ＰＴＣインク組成物、ＰＴＣ材料及び面状発熱体に関し、詳しくは良好な連続被膜を連続的に形成でき、生産効率に優れ工業化に適したＰＴＣインク組成物、ＰＴＣ材料及び面状発熱体に関する。

【背景技術】

【0002】

ＰＴＣインク材料のマトリクスとしては、種々のものが提案されているが、広く一般に用いられているのは、エチレン－酢酸ビニル共重合体である。この共重合体をインク化するために、溶剤に可溶の酢酸ビニル含量が多く、結晶化度の低い共重合体が用いられているのが実情である。

【0003】

しかしながら、結晶化度の低い共重合体を用いると、ＰＴＣ（Positive Temperature Coefficient）特性が小さくなり、また過昇防止機能が小さくなる。

【0004】

結晶化度の高いエチレン－アクリル酸共重合体（以下、必要により「ＥＡＡ」という）、即ちアクリル酸（ＡＡ）含量の低いＥＡＡと、導電性粒子からなるＰＴＣ（Positive Temperature Coefficient）材料は、特許文献 1～4 に記載のように、従来、熱プレスで成型して用いられており、過昇防止スイッチやＰＴＣヒータ等に用いられていた。

【0005】

本出願人は、先に、特許文献 5 において、アクリル酸（ＡＡ）含量の低いＥＡＡと、導電性粒子からなるＰＴＣ材料をインク組成物に適用する技術を提案した。

【0006】

特許文献 5 のＰＴＣインク組成物に関する発明により、インク化を実現し、機能面では薄膜化が可能になり、品質面ではその安定性が優れ、製造コストが抑えられるという効果をもたらした。

【0007】

しかしながら、インクで被膜を形成する際に、その加工性が充分ではなく、種々の検討を重ね、特許文献 6 では、これにゴム成分を追加することで、改善することができた。

【0008】

10

20

30

40

50

更に本出願人は、特許文献 6 に記載の発明を改良すべく鋭意検討した結果、良好な連続被膜を連続的に形成でき、生産効率に優れ工業化に適しており、且つ印刷品質に優れ、印刷コストを低減できる P T C インク組成物及びこれを用いた P T C 材料及び面状発熱体が得られることを見出し、本発明に至った。

【特許文献 1】特開昭 5 4 - 1 6 6 9 7 号公報 結晶性ポリマーを用いた P T C 材料

【特許文献 2】特開昭 5 5 - 7 8 4 0 5 号公報 結晶性ポリマーを用いた P T C 材料

【特許文献 3】特開昭 5 5 - 1 5 9 5 8 7 号公報 E A A を用いた P T C 材料

【特許文献 4】特開昭 5 5 - 1 6 0 0 0 6 号公報 E A A を用いた P T C 材料

【特許文献 5】特開 2 0 0 2 - 1 4 6 2 5 1 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 4 - 1 4 3 3 5 4 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 9】

そこで、本発明の課題は、良好な連続被膜を連続的に形成でき、生産効率に優れ工業化に適しており、且つ印刷品質に優れ、印刷コストを低減できる P T C インク組成物及びこれを用いた P T C 材料及び面状発熱体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 0】

上記課題は、以下の各発明によって解決される。

【0 0 1 1】

20

(請求項 1) アクリル酸 (A A) 含量が 2 0 重量 % 以下のエチレン - アクリル酸共重合体 (E A A) をデカリン、テトラリンまたはこれらの混合物中に加熱溶解させて得られる導電性粒子含有 P T C インク組成物に、極性ゴムを極性溶媒で溶解したゴム溶液を添加してなることを特徴とする P T C インク組成物。

【0 0 1 2】

(請求項 2) 極性ゴムが、アクリル系ゴム又はニトリルゴムであることを特徴とする請求項 1 記載の P T C インク組成物。

【0 0 1 3】

(請求項 3) 極性溶媒が、誘電率の比較的高いアルコール類、エステル類、エーテル類またはケトン類あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の P T C インク組成物。

30

【0 0 1 4】

(請求項 4)

請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の P T C インク組成物を用い、厚さ 1 0 0 μ m 以下に形成してなることを特徴とする P T C 材料。

【0 0 1 5】

(請求項 5)

請求項 4 記載の P T C 材料からなることを特徴とする面状発熱体。

【発明の効果】

【0 0 1 6】

40

本発明の P T C インク組成物によると、印刷時、インクが基材に転写し、印刷された被膜は連続被膜で得られ、印刷を一般の印刷と同様の速度で行うことができ、印刷を連続して行えるようになり、生産効率を上げることが可能となる効果がある。

【0 0 1 7】

また本発明の P T C インク組成物は、連続印刷による印刷回数が増しても、にじみ、端部の脱落及びスジの発生がなく、低コストで印刷品質に優れた連続印刷が可能となる効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 8】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

50

【 0 0 1 9 】

本発明において、マトリクスとして用いられるエチレン - アクリル酸共重合体（以下、必要により「E A A」と略す）は、アクリル酸をエチレンに共重合させることで結晶化度は低下するが、顕著な P T C 特性を得るためには、結晶化度が高い共重合体であることが好ましい。一方、接着強度や通電時の抵抗変化に対しては、アクリル酸の共重合が必須となる。かかる観点から本発明における E A A は、アクリル酸（以下、必要により「A A」と略す）含量が 2 0 重量 % 以下、好ましくは 2 ~ 1 0 重量 % のものが用いられる。

【 0 0 2 0 】

E A A を溶解させる溶剤としては、デカリン、テトラリンまたはこれらの混合物が用いられる。

10

【 0 0 2 1 】

E A A の溶解に際して、E A A と溶剤の混合割合は、E A A 濃度が 5 ~ 2 0 重量 % となるような割合で用いられる。

【 0 0 2 2 】

このような濃度の溶液の調整は、約 5 0 ~ 1 5 0 、好ましくは 7 0 ~ 1 4 0 に加熱することによって行われる。

【 0 0 2 3 】

得られた E A A 溶液中には、更にカーボンブラック、グラファイト、金属粒子等から選ばれる導電性粒子が添加される。

【 0 0 2 4 】

カーボンブラックとしては、G P F、S R F、F T 等の比較的粒径が大きく、ストラクチャーの小さなものが好んで用いられる。

20

【 0 0 2 5 】

金属粒子としては、銅、ニッケル、亜鉛、真鍮、金、銀などの単体粒子、あるいは銅、ニッケル、亜鉛、真鍮などの混合物、またはこれら金属を表面処理した粒子が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

本発明において、導電粒子は、カーボンブラック、グラファイト、金属粒子等の 1 種を選択使用してもよいし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。

【 0 0 2 7 】

導電粒子の添加量は、 $(\text{導電粒子量}) / (\text{導電粒子量} + \text{E A A 量}) \times 1 0 0$ の式によって算出される割合が、5 ~ 8 0 重量 % となる範囲が好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

導電性粒子の E A A 溶液中への分散は、三本ロール、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、ホモジナイザー、ディスパー、プラネタリーミキサー、アンカーミキサー等の湿式分散機を用いて行われる。

【 0 0 2 9 】

上記のようにして導電性粒子含有 P T C インク組成物が得られる。本発明では、得られた導電性粒子含有 P T C インク組成物にゴム溶液を添加する。

【 0 0 3 0 】

本発明において、導電性粒子含有 P T C インク組成物に添加するゴム溶液は、極性ゴムを、極性溶媒またはこれらの混合物で溶解したゴム溶液であることを特徴としている。

40

【 0 0 3 1 】

極性ゴムとしては、アクリル系ゴムやニトリルゴム等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

アクリル系ゴムとしては、1) 単独又は複数のアクリル酸エステルと活性塩素などを含む架橋モノマーを共重合したゴム (A C M)、2) 単独又は複数のアクリル酸エステル、エチレンと架橋モノマーを共重合したゴム (A E M)、3) 単独又は複数のアクリル酸エステル、アクリロニトリルと架橋モノマーを共重合したゴム (A N M) のいずれも用いることができ、好ましくは A C M と A E M である。

50

【 0 0 3 3 】

ニトリルゴムとしては、アクリロニトリル - ブタジエンゴム (N B R) を好ましく用いることができる。

【 0 0 3 4 】

ゴムを溶解する極性溶媒としては、アルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類などのうちで極性の比較的高い溶媒 (誘電率の比較的高い溶媒) が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を混合使用できる。

【 0 0 3 5 】

アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、2-メトキシエタノール (メチルセロソルブ)、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどが挙げられ、エステル類としては、例えば酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどが挙げられ、エーテル類としては、例えばジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられ、ケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどが挙げられる。また本発明に用いられる極性溶媒としては、上記アルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類以外に、アセトニトリル、N - メチルピロリドン、アセチルピリジン、シクロペンタノン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、メチルフォルムアミド、フルフラール、エチレンジアミンなどを挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、また 2 種以上混合して使用してもよい。

10

20

【 0 0 3 6 】

本発明において、ゴム溶液を添加する際のゴムの濃度は、2 ~ 40 重量 % の範囲が好ましく、より好ましくは 5 ~ 20 重量 % の範囲である。ここで「ゴム濃度」というのは、 $\text{ゴム重量} / (\text{ゴム重量} + \text{E A A 重量}) / 100$ の式によって求まる濃度である。

【 0 0 3 7 】

ゴム溶液の添加後は、ディスパー、バタフライミキサー、ゲートミキサー、プラネタリーミキサーあるいはアンカーミキサー等の攪拌機を用いて、上記導電性粒子含有 P T C インク組成物 (P T C 分散物) と均一化する。

30

【 0 0 3 8 】

ゴム溶液の添加・攪拌は、攪拌速度の上限を制限することが好ましい。攪拌速度が速すぎると、極性溶媒に溶けている例えばアクリル系ゴムに非極性溶媒が混ざりこみ、ソルベントショックを起こし、ゲル化を促進して、粘度の低下を招き、その結果、所望の粘度に至らず、印刷加工性を悪くするためである。攪拌は、マイルドである程よく、ゴム溶液と P T C 組成物が見かけ上混合された程度が良い。具体的には周速 300 m / m i n を上限として、下限は 30 m / m i n が攪拌に適した範囲である。

【 0 0 3 9 】

このようにして得られた P T C インク組成物は、粘度が約 10 ~ 10000 ポアズの範囲であることが好ましく、樹脂、金属、セラミックス、ガラス等の基材上にスクリーン印刷法、メタルマスク印刷法、グラビアコーター、ナイフコーターを用いて塗設できる。

40

【 0 0 4 0 】

本発明では、上記 P T C インク組成物を基材上に、好ましくは厚さ 100 μ m 以下に塗膜を形成することにより、P T C 材料として適用できる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明では、上記 P T C 材料に、電極を配設することによって面状発熱体として提供できる。

【 実施例 】

【 0 0 4 2 】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によって

50

限定されない。

【 0 0 4 3 】

実施例 1

エチレン - アクリル酸共重合体 (E A A)	1 0 0 重量部
(エクソンモービル化学社製「エスコール5000 ; アクリル酸含量 6 重量 % 」)	
デカリン (関東化学社製)	6 0 0 重量部
カーボンブラック (C B)	6 0 重量部
(S R F : 新日化カーボン社製「 H T C S 」)	

【 0 0 4 4 】

上記の E A A を液温 8 0 のデカリンを入れた容器中で溶解し、次いで、冷却後、C B を添加し、3本ロールでC Bを分散して、導電性粒子含有 P T C インク組成物を作成した。

【 0 0 4 5 】

次いで、N B R (J S R 社製「 2 3 6 H 」) を極性溶媒であるケトン (関東化学社製「イソホロン」) に溶解して極性ゴム溶液を調製し、上記導電性粒子含有 P T C インク組成物に添加し、本発明の P T C インク組成物を得た。

【 0 0 4 6 】

添加量に関しては表 1 に示した。

【 0 0 4 7 】

実施例 2

エチレン - アクリル酸共重合体 (E A A)	1 0 0 重量部
(エクソンモービル化学社製「エスコール5000 ; アクリル酸含量 6 重量 % 」)	
デカリン (関東化学社製)	6 0 0 重量部
カーボンブラック (C B)	6 0 重量部
(S R F : 新日化カーボン社製「 H T C S 」)	

【 0 0 4 8 】

上記の E A A を液温 8 0 のデカリンを入れた容器中で溶解し、次いで、冷却後、C B を添加し、3本ロールでC Bを分散して、導電性粒子含有 P T C インク組成物を作成した。

【 0 0 4 9 】

次いで、A C M (ユニマテック社製「 P A 3 1 2 」) を極性溶媒であるグリコールエーテル (関東科学社製「ブチルセロソルブ」) に溶解して極性ゴム溶液を調製し、上記導電性粒子含有 P T C インク組成物に添加し、本発明の P T C インク組成物を得た。

【 0 0 5 0 】

添加量に関しては表 1 に示した。

【 0 0 5 1 】

比較例 1 (特開 2 0 0 4 - 1 4 3 3 5 4 号)

エチレン - アクリル酸共重合体 (E A A)	1 0 0 重量部
(エクソンモービル化学社製「エスコール5000 ; アクリル酸含量 6 重量 % 」)	
デカリン (関東化学社製)	6 0 0 重量部
カーボンブラック (C B)	6 0 重量部
(S R F : 新日化カーボン社製「 H T C S 」)	

【 0 0 5 2 】

上記の E A A を液温 8 0 のデカリンを入れた容器中で溶解し、次いで、冷却後、C B を添加し、3本ロールでC Bを分散して、導電性粒子含有 P T C インク組成物を作成した。

【 0 0 5 3 】

次いで、E P D M を芳香族炭化水素に溶解したゴム溶液を調製し、上記導電性粒子含有 P T C インク組成物に添加し、比較の P T C インク組成物を得た。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

添加量に関しては表 1 に示した。

【 0 0 5 5 】

【 表 1 】

(数値は重量部)			
	比較例1	実施例1	実施例2
EAA	100	←	←
デカリン	600	←	←
CB	60	←	←
ACM	0	0	20
NBR	0	20	0
EPDM	20	0	0
グリコールエーテル	0	0	250
ケトン	0	250	0
芳香族炭化水素	250	0	0

10

【 0 0 5 6 】

〔 評価 〕

20

評価 1

実施例 1、2 及び比較例 1 の P T C インク組成物を用いて、メタルマスク印刷での所定の印刷速度に対するインクと溶剤の分離、印刷対象物への転写および連続被膜の形成を以下の評価基準に従い判定した。

【 0 0 5 7 】

得られた結果を表 2 に示した。

【 0 0 5 8 】

(評価基準)

インクと溶剤の分離

- : 印刷周辺ににじみがない
- ： にじみはあるが端部が明確である
- × : にじんで端部が崩れている

30

印刷対象物への転写

- : 転写した
- ： 一部転写しない
- × : 滑って転写しない

連続被膜の形成

- : 連続被膜を形成できた
- ： 一部だけ連続被膜を形成できた
- × : 連続被膜を形成できない

40

【 0 0 5 9 】

【表 2】

印刷速度 (mm/s)	比較例1			実施例1			実施例2		
	分離	転写	皮膜	分離	転写	皮膜	分離	転写	皮膜
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15	○	○	○	○	○	○	○	○	○
30	○	○	○	○	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○	○	○	○	○
90	○	○	○	○	○	○	○	○	○
120	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

【0060】

表 2 から、比較例 1、実施例 1 及び 2 共に印刷特性は充分であることが判る。

【0061】

評価 2

次に、印刷回数とにじみ、端部の脱落、スジの発生について、以下の評価基準に従って 20
判定した。

【0062】

(評価基準)

にじみの発生

- ：にじみが発生せず良好
- ：にじみが少し発生
- ×：にじみがかなり発生し不良

端部の脱落の発生

- ：脱落が発生せず良好
- ：脱落が少し発生
- ×：脱落がかなり発生し不良

30

スジの発生

- ：スジが発生せず良好
- ：スジが少し発生
- ×：スジがかなり発生し不良

【0063】

【表 3】

印刷回数 (回)	比較例1			実施例1			実施例2		
	にじみ	端部の 脱落	スジの 発生	にじみ	端部の 脱落	スジの 発生	にじみ	端部の 脱落	スジの 発生
～20	○	○	○	○	○	○	○	○	○
～40	○	○	○	○	○	○	○	○	○
～60	×	△	○	○	○	○	○	○	○
～80	×	×	×	○	○	○	○	○	○
～100	×	×	×	○	○	○	○	○	○

40

50

【 0 0 6 4 】

表 3 から、本発明の P T C インク組成物によれば、印刷回数が増しても、にじみ、端部の脱落、スジの発生がなく、印刷品質に優れた連続被膜を連続的に形成することができ、生産効率に優れる（結果的に印刷コストを低減できる）ことが判った。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 3/20 3 9 2

F ターム(参考) 4J039 AD01 AD09 AD10 AD11 BA03 BA04 BA06 BC02 BC03 BC07
BC12 BC16 BC20 BC31 BC36 BC44 BC50 BC54 BE12 BE29
CA04 CA07 EA24 EA42 EA48 GA03 GA10