(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월07일
(11) 등록번호 10-1354059
(24) 등록일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/22 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *C04B 35/46* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7002746
(22) 출원일자(국제) 2007년05월31일
심사청구일자 2012년05월02일
(85) 번역문제출일자 2009년02월10일
(65) 공개번호 10-2009-0033265
(43) 공개일자 2009년04월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/070084
(87) 국제공개번호 WO 2008/008573
국제공개일자 2008년01월17일
(30) 우선권주장
11/483,480 2006년07월10일 미국(US)
11/563,736 2006년11월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP소화59122524 A
US4880577 A
US5106538 A
전체 청구항 수 : 총 29 항

(73) 특허권자
사빅 이노베이티브 플라스틱스 아이피 비.브이.
네덜란드 베겐 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
(72) 발명자
카투아, 바누, 부산
인도 카나타카 560075, 방갈로, 뉴 티파산드라, 세컨드 메인 로드(라마 템플 인근), 넘버22, 플랫 넘버 305, 사이 딥 하비타트
반디오파디에, 수만다
인도 카나타카 560008, 방갈로, 할 세컨드 스테이지, 16번가 디 메인, 세컨드 크로스, 베나케 타워 102
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김 순 영, 이준서, 김영철

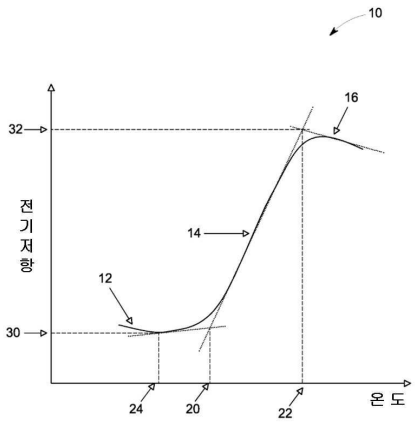
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 **포지티브 온도 계수 조성물 및 관련된 방법**

(57) 요 약

조성물은 폴리메릭 매트릭스 내에 분산된 충진제를 포함한다. 상기 충진제는 일정 온도 범위에서 전기 전도성일 수 있으며, 퀴리 온도를 가질 수 있다. 상기 조성물은 온도 상승에 따라 조성물의 전기 저항이 증가하는 트립 온도를 가질 수 있고, 상기 조성물의 트립 온도는 충진제의 퀴리 온도에 의해 결정될 수 있다. 상기 충진제는, 폴리메릭 매트릭스 또는 충진제 중 어느 하나 또는 둘 다의 특성에 의해 결정된 함량으로, 폴리메릭 매트릭스 내에 존재할 수 있다. 관련된 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

고쉬, 사우미야데브

인도 카나타카 560037, 방갈로, 쿤다나할리, 에이서스 레이아웃, 쉬리람 스퍼티 아파트먼트 이-202

세샤드리, 하리, 나다투르

인도 카나타카 560017, 방갈로, 무루게스프팔야, 골프 클럽 로드,만주나타 레이아웃, 만주나타 아파트먼트, 지-04

머크스, 프란시스커스, 페트러스 마리아

네덜란드 베겐 옵 줌 4611 에이치에이치, 파브리엑스트라트 6

특허청구의 범위

청구항 1

조성물에 있어서, 상기 조성물은

폴리메릭 매트릭스;

상기 폴리메릭 매트릭스 내에 분산된 충진제;및

카본 블랙, 카본 나노튜브 또는 그라파이트 중 하나 이상, 또는 금속 미립자 또는 금속-코팅 충진제 중 하나 이상을 포함하는 두번째 전지 전도성 충진제를 포함하며,

상기 폴리메릭 매트릭스 내에 분산된 충진제는, 일정 온도 범위에서 전기 전도성이고, 퀴리 온도(Curie temperature)를 가지며, 금속 산화물, 혼합된 금속 산화물, 또는 금속 산화물 및 혼합된 금속 산화물 둘 다를 포함하는 세라믹 물질을 포함하고,

상기 두번째 전기 전도성 충진제는 퍼컬레이션 제한보다 더 적은 함량으로 존재하며,

상기 조성물은 온도 상승에 따라 조성물의 전기 저항이 증가하는 트립 온도(trip temperature)를 가지고, 상기 조성물의 트립 온도는 충진제의 퀴리 온도에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 충진제는 알칼리 토금속, 전이금속, 또는 전이후 금속 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 충진제는 바륨, 칼슘, 마그네슘, 납, 스트론튬, 티타늄, 주석, 지르코늄, 또는 하프늄 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 충진제는 바륨 티타네이트, 납 티타네이트, 스트론튬 티타네이트, 바륨 스트론튬 티타네이트, 바륨 납 티타네이트, 바륨 주석 티타네이트, 스트론튬 납 티타네이트, 스트론튬 주석 티타네이트, 또는 납 주석 티타네이트 중 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 충진제는 희토류 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 또는 전이후 금속 중 어느 하나 또는 그 이상의 양이온을 포함하는 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 도펀트는 란탄, 니오븀, 안티몬, 스칸듐, 이트륨, 네오디늄 또는 사마륨 중 어느 하나 또는 그 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 충진제는 20℃ 내지 120℃ 범위의 퀴리 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 충진제는 120℃ 내지 400℃ 범위의 퀴리 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 충진제는 1 나노미터 내지 100 나노미터 범위의 평균 입자 크기를 갖는 다수의 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 충진제는 0.1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터 범위의 평균 입자 크기를 갖는 다수의 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 충진제는 스피어, 로드, 튜브, 플레이크, 파이버, 플레이트 또는 휘스커 형상, 또는 상기 형상들의 둘 또는 그 이상의 조합을 포함하는 복수의 형상을 갖는 복수의 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 입자의 횡단면 구조는 원형, 타원형, 삼각형, 사각형 또는 다각형인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 조성물의 트립 온도는 20℃ 내지 120℃ 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 조성물의 트립 온도는 120℃ 내지 400℃ 범위인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 200 메가 옴-센티미터 미만 범위에서 상온 전기 저항을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 1 메가 옴-센티미터 내지 100 메가 옴-센티메터 범위에서 상온 전기 저항을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

트립 온도에서의 상기 조성물의 전기 저항은 상온에서의 조성물의 전기 저항보다 1.5 배수 이상 큰 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은, 1500 $second^{-1}$ 전단율에서, 10 Pascal.seconds 내지 1000 Pascal.seconds 범위의 용융 점도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 인젝션 몰딩, 블로우 몰딩 또는 압출 중 어느 하나 이상에 의해 가공될 수 있는 점도 또는 용융 프로파일을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 20

폴리메릭 매트릭스;

바륨 티타네이트, 납 티타네이트, 스트론튬 티타네이트, 바륨 스트론튬 티타네이트, 바륨 납 티타네이트, 바륨 주석 티타네이트, 스트론튬 납 티타네이트, 스트론튬 주석 티타네이트, 또는 납 주석 티타네이트 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함하는 충진제; 및

카본 블랙, 카본 나노튜브, 그라파이트, 금속 미립자 또는 금속-코팅 충진제 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함하거나, 또는 그들 중 둘 또는 그 이상의 조합을 포함하는 두번째 전지 전도성 충진제를 포함하는 조성물로서,

상기 두번째 전지 전도성 충진제는 퍼컬레이션 제한보다 더 적은 함량으로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 물품.

청구항 22

제 21 항에 따른 물품을 포함하는 회로-개방 다비이스로서, 조성물은 회로를 통해 전류 소스와 전기적으로 커뮤니케이션되고, 전류는 상기 회로를 통해 흐를 수 있으며; 상기 조성물은 전류가 전류 제한을 초과할 때, 조성물은 트립 온도 이상으로 가열되어 조성물의 전기 저항의 증가 및 회로를 통한 전류 흐름의 감소를 야기하도록 형성되는 것을 특징으로 하는 회로-개방 다비이스.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 전류 제한은 1 밀리암페어 내지 10 암페어 범위 내인 것을 특징으로 하는 회로-개방 디바이스.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 전류 제한은 10 암페어 내지 200 암페어 범위 내인 것을 특징으로 하는 회로-개방 디바이스.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

상기 물품은 12 볼트보다 큰 전압에서 작동 가능한 것을 특징으로 하는 회로-개방 디바이스.

청구항 26

제 22 항에 있어서,

상기 물품은 120 볼트보다 큰 전압에서 작동 가능한 것을 특징으로 하는 회로-개방 디바이스.

청구항 27

제 22 항에 있어서,

상기 회로-개방 디바이스는 열, 전류, 전압 또는 회로를 통해 흐르는 전류의 시간 중 어느 하나 또는 그 이상에 응답하여 쇼트-회로(short-circuit)를 만드는 것을 특징으로 하는 회로-개방 디바이스.

청구항 28

제 22 항에 따른 회로-개방 디바이스를 포함하는 과-전류 보호 디바이스.

청구항 29

제 22 항에 따른 회로-개방 디바이스를 포함하는 전기 퓨즈.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2006. 7. 10. 출원된, “조성물 및 관련된 방법(Composition and Associated Method)”이라는 제목의 미국 특허 출원 제11/483480호의 부분 계속 출원이다. 본 출원은 상기 문헌에 대한 우선권 및 그로부터의 이익을 주장하며, 상기 문헌은 전체가 참조로써 본 발명에 합치된다.

[0002] 본 발명은 전기 전도성 조성물에 관련된 일실시예들을 포함한다. 본 발명은 상기 전기 전도성 조성물을 제조하는 방법에 관련된 일실시예들을 포함한다.

배 경 기 술

[0003] 전기 전도성인 조성물들은 다양한 응용 분야에서 사용될 수 있다. 온도의 변화에 따라 전기 저항성을 띠게 되는 전도성 조성물은, 예를 들어, 전자 디바이스, 과-전류 보호 디바이스 또는 전기 히터에 사용될 수 있다.

[0004] 낮은 온도에서, 전기 전도성 조성물의 저항은 낮아질 수 있고, 조성물을 통해 흐르는 많은 양의 전기 전류가 허용될 수 있다. 온도가 특정 지점으로 올라감에 따라, 조성물의 전기 저항이 많이 상승할 수 있다. 온도에 따른 전기 저항성의 함수/곡선은 포지티브 슬로프를 가질 수 있고, 이러한 온도범위 내에서 전기 전도성 조성물은 저항의 포지티브 온도 계수(PTCR)을 가질 수 있다. 온도가 더 상승하게 되면, 조성물의 전기 저항성은 온도에 따라 감소될 수 있고, 전기 전도성 조성물은 저항의 네거티브 온도 계수(NTCR)를 나타낼 수 있다.

[0005] PTCR 조성물은, 올레핀-기반 결정질 폴리메릭 매트릭스에 분산된 카본 블랙과 같은 전기 전도성 충진제, 또는 세미-결정질 또는 무정질 폴리메릭 매트릭스에 분산된 하드 메탈 충진제를 포함할 수 있다. 일부 PTCR 조성물에서, PTCR 영향은 폴리메릭 매트릭스의 용융 온도에 관련될 수 있다. 다른 PTCR 조성물에서, 폴리머 및 충진제 사이의 열 팽창 계수간의 부정합은 전기 전도성 네트워크 내의 부분적 붕괴를 초래하여 PTCR 영향을 줄 수 있다. 폴리머 특성 및 열 변화 양상과 같은 요인들은 조성물의 전기적 특성에 영향을 줄 수 있다. 최소한 열 변화 양상은 변할 수 있기 때문에, 상기 특성들은 재현되지 않을 수 있다. 다른 PTCR 물질들은, 도펀트의 첨가에 의해 세미-전도성으로 제조될 수 있는 폴리크리스탈린 세라믹 물질을 포함할 수 있다. 세라믹-기반 물질은 소결되어 전기 물품으로 형성될 수 있고, 희망하는 형상, 기계적 특성, 또는 희망하는 형상 및 기계적 특성 둘 다를 갖는 물품으로 가공되지 않을 수 있다.

[0006] 널리 입수가능한 조성물의 특징들과는 다른 전기적 및 가공 특성을 갖춘 전도성 조성물이 바람직할 것이다. 널리 입수가능한 방법과는 다른 방법에 의해 전기 전도성 조성물을 생산하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

[0007] 일실시예에서, 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 폴리메릭 매트릭스에 분산된 충진제를 포함한다. 상기 충진제는 특정 온도 범위 내에서 전기적으로 전도성이며, 퀴리 온도(Curie temperature)를 갖는다. 상기 조성물은 조성물의 전기적 저항성이 온도의 증가에 따라 증가하는 트립 온도(trip temperature)를 갖고, 상기 조성물의 트립 온도는 충진제의 퀴리 온도에 의해 결정된다. 상기 충진제는, 폴리메릭 매트릭스 또는 충진제 중 어느 하나 또는 둘 다의 특성에 의해 결정되는 함량으로, 폴리메릭 매트릭스 내에 존재한다.

[0008] 일실시예에서, 방법이 제공된다. 상기 방법은 폴리메릭 매트릭스에 충진제를 분산시켜 조성물을 형성하는 공정을 포함한다. 상기 충진제는 전기 전도성이며 퀴리 온도를 갖는다. 상기 조성물은 트립 온도를 갖고, 온도의 상승에 따라, 적어도 트립 온도보다 더 높은 온도까지, 조성물의 전기 저항성은 증가한다. 상기 방법은, 충진제의 퀴리 온도 또는 존재하는 충진제의 함량의 하나 또는 둘 다에 기초하여 충진제를 선택함으로써, 조성물의 트립 온도를 조정하는 것을 포함한다.

[0009] 일실시예에서, 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 폴리메릭 매트릭스를 포함한다. 폴리머 매트릭스 내에 분산된 것은, 조성물의 포지티브 온도 계수 트립 온도를 조정하기 위한 수단이다. 상기 조정 수단은 폴리메릭 매트릭스의 또는 관련된 특징 또는 특성에 독립적이다.

[0010] 본 발명은 전기 전도성 조성물에 관련된 일실시예들을 포함한다. 본 발명은 전기 전도성 조성물을 제조하는 방법에 관련된 일실시예들을 포함한다.

[0011] 이하의 상세한 설명 및 청구범위에서, 다음의 의미를 갖는 다수의 용어들이 참조로 사용될 수 있다. "하나의", "한", "그" 또는 "상기"와 같은 단수 형태는, 만약 문맥상 명확하게 다른 것을 지칭하는 것이 아니라면, 복수의 대상을 포함할 수 있다. 발명의 상세한 설명 및 청구범위에서 사용된, 대략적인 용어는, 관련된 기본적인 기능을 변화시키는 결과를 나타내지 않는 범위 내에서, 허용되는 한 변경될 수 있는, 어떠한 정량적인 표현을 수식하기 위해 적용될 수 있다. 따라서, "약"과 같은 용어에 의해 수식되는 수치는 구체화된 정확한 수치에 한정되지 않는다. 유사하게는, "유리(free)"는 용어와 조합되어 사용될 수 있으며, 비본질적인 수치, 또는 수량을 포함할 수 있고, 반면 여전히 상기 수식된 용어의 유리된 것으로 고려될 수 있다.

[0012] 여기에서 사용된, "일 수 있는" 및 "존재할 수 있는"이라는 용어는 일련의 상황에서 일이 일어날 가능성을 지칭하고; 구체화된 특성, 특징 또는 기능의 보유; 및/또는 수식된 동사와 관련된 하나 또는 그 이상의 능력, 역량 또는 가능성을 표현함으로써 또 다른 동사를 수식한다. 따라서, "일 수 있는" 및 "존재할 수 있는"의 사용은, 수식된 용어가 지칭된 능력, 기능 또는 용례에 대하여 명백히 적당한, 가능한 또는 적절하다는 것을 나타내며, 반면 일부 상황에서는 상기 수식된 용어는 때때로 적당하거나 가능하거나 또는 적절하지 않을 수 있다는 점을 고려하여야 한다. 예를 들어, 일부 상황에서 일 또는 능력이 기대될 수 있으며, 반면에 다른 상황에서는 일 또는 능력이 일어나지 않을 수 있고-이러한 차이는 "일 수 있는" 및 "존재할 수 있는"라는 용어에 의해 포함된다.

[0013] 본 발명은 일실시예에서 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 폴리메릭 매트릭스에 분산된 충진제를 포함한다. 상기 충진제는 특정 온도 범위(T_1)에서 전기 전도성일 수 있다. 전기 전도성은, 전기적 포텐셜 차이가 그것을 통해 적용될 때, 전류가 전도되는 물질의 능력의 측정치일 수 있다. 여기에서 사용된, 충진제는, 언어 또는 문맥상 다른 것을 지칭하지 않는다면, 전기 전도성이다. 여기에서 사용된, 전기 전도성 충진제는 고-전도성 충진제 또는 세미-전도성 충진제를 지칭할 수 있다. 특정 일실시예에서, 충진제는 그것의 천연 상태에서 전기 전도성 일 수 있다. 다른 일실시예에서, 하나 또는 그 이상의 도펀트는 충진제에 첨가되어 그것을 전기 전도성이 되도록 할 수 있다.

[0014] 충진제는 퀴리 온도에 의해 특징지워질 수 있으며, 강유전성(ferroelectric) 특성, 압전(piezoelectric) 특성 또는 강유전성 및 압전 특성 둘 다를 가질 수 있다. 강유전성 충진제의 퀴리 온도는 그것의 특징적인 강자성(ferromagnetic) 능력을 잃게 하는 온도 이상이며, 강자성 능력은 외부 마그네틱 필드의 부재하에서 실제(내재하는) 자기화을 보유하는 능력이다. 압전 충진제의 퀴리 온도는, 물질이 내재하는 극성화(polarization) 및 압전 특성을 잃게 할 수 있는 것보다 높은 온도이다.

[0015] 적절한 충진제로는 세라믹 물질을 포함할 수 있다. 세라믹 물질은 부분적으로 또는 전체적으로 무기성(inorganic)일 수 있다. 일실시예에서, 세라믹 물질은 금속 산화물, 혼합된 금속 산화물, 또는 금속 산화물 및 혼합된 금속 산화물 둘 다를 포함할 수 있다. 세라믹 물질에서 금속 산화물 또는 혼합된 금속 산화물은, 알칼리 희토류 금속, 전이 금속, 또는 전이후(post-transition) 금속의 하나 또는 그 이상으로부터 유도될 수 있다. 금속-기반 세라믹인, 시멘트는 일부 실시예에서 적절한 세라믹 물질이다.

[0016] 적절한 알칼리 토금속은 바륨(Ba), 베릴륨(Be), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 라듐(Ra), 또는 스트론튬(Sr)의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 적절한 전이 금속은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 스칸듐(Sc), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 테크네튬(Tc), 레늄(Re), 철(Fe), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 플레티늄(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 또는 이트륨(Y)의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 적절한 전이후 금속은 알루미늄(Al), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 인듐(In), 납(Pb), 폴로늄(Po), 탈륨(Th) 또는 주석(Sn)의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 일실시예에서, 충진제는 바륨, 칼슘, 마그네슘, 납, 스트론튬, 티타늄, 주석, 지르코늄, 하프늄 또는 상기 둘 이상의 조합들의 하나 또는 그 이상으로부터 유도된 금속 산화물 또는 혼합된 금속 산화물을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 화학식 1의 구조를 갖는 혼합된 금속 산화물을 포함할 수 있다:

화학식 1

[0018] ABO_3

[0019] 여기에서 "A"는 바륨, 칼슘, 납, 스트론튬, 마그네슘 또는 아연과 같은 하나 또는 그 이상의 이가 금속들을 포함할 수 있으며; "B"는 티타늄, 주석, 지르코늄 또는 하프늄과 같은 하나 또는 그 이상의 4가 금속들을 포

함할 수 있다.

[0020] 일실시예에서, 상기 충진제는 화학식 2의 구조를 갖는 혼합된 금속 산화물을 포함할 수 있다:

화학식 2

[0021] $Ba_{(1-x)}A_xTi_{(1-y)}B_yO_3$

[0022] 여기에서 "A"는 바륨 이외의 납, 칼슘, 스트론튬, 마그네슘 또는 아연과 같은 하나 또는 그 이상의 이가 금속을 포함할 수 있으며; "B"는 티타늄 이외의 주석, 지르코늄 또는 하프늄과 같은 4가 금속들의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있고; "x" 및 "y"는 각각 독립적으로 0 또는 1 일 수 있다. 일실시예에서, "x" 및 "y"는 0 일 수 있다. 일실시예에서, "x" 및 "y"는 각각 독립적으로 약 0.1의 분수값일 수 있다. 일실시예에서, "x" 및 "y"는 각각 독립적으로 약 0.1 내지 약 0.25의 범위에 있는 분수값일 수 있다. 일실시예에서, "x" 및 "y"는 각각 독립적으로 약 0.25 내지 약 0.5의 범위에 있는 분수값일 수 있다. 일실시예에서, "x" 및 "y"는 각각 독립적으로 약 0.5 내지 약 0.75의 범위에 있는 분수값일 수 있다. 일실시예에서, "x" 및 "y"는 각각 독립적으로 약 0.75 내지 약 1의 범위에 있는 분수값일 수 있다. 일실시예에서, "x" 및 "y"는 각각 독립적으로 약 0.1 보다 큰 분수값일 수 있다.

[0023] 일실시예에서, 이가 또는 4가 금속이 불순물로 존재하는 경우, "x" 및 "y"의 값은 작을 수 있다. 예를 들어, 작은 수치는 0.1 미만일 수 있다. 일실시예에서, 이가 또는 4가 금속이 더 높은 수준에서 도입되어 바륨-칼슘 티타네이트, 바륨-스트론튬 티타네이트 및 바륨 티타네이트-지르코네이트 등과 같은 현저하게 식별가능한 화합물을 제공하는 경우에는, "x" 및 "y"의 값은 약 0.1 보다 더 클 수 있다. 일실시예에서, 유사한 원자가의 대체 금속에 의해 바륨 또는 티타늄이 완전히 대체되어 납 티타네이트 또는 바륨 지르코네이트와 유사한 다른 화합물을 제공하는 경우에는, "x" 및 "y"의 값은 약 1.0 일 수 있다. 일실시예에서, 혼합된 금속 산화물은 바륨 또는 티타늄의 다중 부분 치환을 가질 수 있다. 다중 부분 치환된 조성물의 예는 화학식 3의 구조에 의해 나타낼 수 있다:

화학식 3

[0024] $Ba_{(1-x-t-u)}Pb_xCa_tSr_uO.Ti_{(1-y-v-w)}Sn_yZr_vHf_wO_2$

[0025] 여기서 "t", "u", "v", "w", "x", "y"는 독립적으로 약 0 내지 약 1 범위의 정수일 수 있다.

[0026] 일실시예에서, 충진제는 하나 또는 그 이상의 바륨 티타네이트, 납 티타네이트, 스트론튬 티타네이트, 바륨 스트론튬 티타네이트, 바륨 납 티타네이트, 바륨 주석 티타네이트, 스트론튬 납 티타네이트, 스트론튬 주석 티타네이트, 납 주석 티타네이트, 또는 상기 둘 또는 그 이상의 조합을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 본질적으로 바륨 티타네이트로 구성될 수 있다. 특정 실시예에서, 발륨 티타네이트-기반 충진제는 페로브스카이트(Perovskite) 결정 구조를 가질 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 본질적으로 폴리크리스탈린 바륨 티타네이트로 구성될 수 있다.

[0027] 충진제는 다수의 입자들을 포함할 수 있다. 다수의 입자들은 평균 입자 크기, 입자 크기 분포, 평균 입자 표면적, 입자형태 및 입자 횡단면 구조의 하나 또는 그 이상에 의해 특징지워질 수 있다.

[0028] 일실시예에서, 충진제의 평균 입자 크기는 약 1 나노미터보다 작을 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 평균 입자 크기는 약 1 나노미터 내지 약 10 나노미터, 약 10 나노미터 내지 약 25 나노미터, 약 25 나노미터 내지 약 50 나노미터, 약 50 나노미터 내지 약 75 나노미터, 또는 약 75 나노미터 내지 약 100 나노미터의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 평균 입자 크기는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 0.5 마이크로미터, 약 0.5 마이트로미터 내지 약 1 마이크로미터, 약 1 마이크로미터 내지 약 5 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터, 또는 약 25 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 평균 입자 크기는 약 50 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 200 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 400 마이크로미터 내지 약 600 마이크로미터, 약 600 마이크로미터 내지 약 800 마이크로미터, 또는 약 800 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 평균 입자 크기는 약 1000 마이크로미터 보다 큰 범위일 수 있다.

[0029] 충진제 입자 형태(morphology)는 상기 입자를 생산하기 위해 사용된 공정들에 기반하여 모양 및 횡단면 구조를

포함하여 선택될 수 있다. 일실시예에서, 충진제 입자는 스피어, 로드, 튜브, 플레이크, 파이버, 플레이트, 휘스커, 또는 상기 둘 또는 그 이상의 조합을 포함하는 다수의 부분일 수 있다. 일실시예에서, 입자의 횡단면 구조는 원형, 타원형, 삼각형, 사각형 또는 다각형의 하나 또는 그 이상일 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 본질적으로 구형 입자로 구성될 수 있다.

[0030] 일실시예에서, 충진제는 조성물에 혼입되기 전에, 또는 조성물에 혼입된 후에 집합체 또는 덩어리일 수 있다. 집합체는 서로 물리적으로 접촉한 하나 이상의 충진제 입자를 포함할 수 있으며, 반면에 덩어리는 서로 물리적으로 접촉한 하나 이상의 집합체를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 충진제 입자는 강하게 집합되지 않거나 및/또는 덩어리되지 않아서, 상기 입자가 폴리메릭 매트릭스에 상대적으로 쉽게 분산될 수 있다. 충진제 입자는 폴리머 매트릭스 내에서 충진제의 분산성을 향상시키기 위해서 기계적 또는 화학적 공정들을 거칠 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 기계적 공정, 예를 들어, 폴리메릭 매트릭스에 분산되기 전에 고 전단 믹싱을 거칠 수 있다. 일실시예에서, 충진제 입자는 폴리메릭 매트릭스 내에 분산되기 전에 화학적으로 처리될 수 있다. 화학적 처리는, 집합체 및/또는 덩어리 형성을 감소시키기 위해, 하나 또는 그 이상의 충진제 입자의 표면으로부터 극성기를 제거하는 것을 포함할 수 있다. 극성기는 하이드록실 그룹 및 표면 아민을 포함할 수 있다. 화학적 처리는 또한, 충진제 및 폴리메릭 매트릭스 사이의 융화성을 향상시키는, 집합체 및/또는 덩어리 형성을 감소시키는, 또는 충진제 및 폴리메릭 매트릭스 사이의 융화성을 향상시키고 집합체 및/또는 덩어리 형성을 감소시킬 수 있는 기능기들로, 하나 또는 그 이상의 충진제 입자 표면을 기능화하는 것을 포함할 수 있다. 적절한 표면 기능기들로는 하나 또는 그 이상의 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 또는 상기 둘 또는 그 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0031] 세라믹 충진제 입자들은 하나 또는 그 이상의 열수(hydrothermal) 공정, 솔리드-상태 반응 공정, 솔-겔 공정, 뿐만 아니라 옥살레이트-기반 공정과 같은 침전 및 수반되는 하소(calcination) 공정에 의해 생산될 수 있다. 일실시예에서, 바륨 티타네이트-기반 입자들은 충진제로 사용될 수 있으며, 상기 바륨 티타네이트-기반 입자들은 열수 공정을 이용하여 생산될 수 있다. 열수 공정은 수용액 상태에서 바륨 소스를 티타늄 소스와 혼합하여 열수 반응 혼합물을 형성하는 공정을 포함하며, 상승된 온도는 유지된다. 바륨은 티타늄과 반응하여, 수용액 상태에서 분산되어 슬러리를 형성할 수 있는, 바륨 티타네이트 입자를 형성할 수 있다. 상기 입자는, 슬러리 상태로 유지되는 동안, 열수 공정으로부터 과잉된 바륨 이온을 제거하기 위해 세척할 수 있다. 슬러리 상태의 입자는 추가 공정 단계들을(예를 들어, 건조 및/또는 열처리) 거치거나 및/또는 코팅 공정까지 슬러리로 유지될 수 있다. 바륨 티타네이트 고체 용액 입자들이 열수 작용에 의해 형성될 때, 적절한 이가 또는 4가 금속을 포함하는 소스가 열수 반응 혼합물에 또한 첨가될 수 있다. 특정 열수 공정들은 1 마이크로미터보다 작은 입자 크기 및 단일 입자 크기 분포를 갖는 실질적으로 구형인 바륨 티타네이트-기반 입자들을 생산하기 위해 사용될 수 있다.

[0032] 선택적으로, 충진제는 혼입된, 표면-침전된, 또는 그 위에 코팅된, 도펀트를 포함할 수 있다. 도펀트는, 세라믹 물질에 원하는 전기적 특성, 기계적 특성, 또는 전기적 및 기계적 특성 둘 다를 제공할 수 있는, 금속 양이온을 포함할 수 있다. 금속 양이온은 옥사이드, 하이드로옥사이드, 또는 옥사이드 및 하이드로옥사이드 둘 다의 형태로 존재할 수 있다.

[0033] 일실시예에서, 도펀트는 하나 이상의 희토류 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 또는 전이후 금속의 양이온을 포함할 수 있다. 적절한 희토류 금속은 란타니드, 악티니드, 또는 란타니드 및 악티니드 둘 다를 포함할 수 있다. 적절한 란타니드는 하나 또는 그 이상의 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디늄, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 또는 루테튬을 포함할 수 있다. 적절한 알칼리 희토류 금속은 하나 또는 그 이상의 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 또는 라듐(Ra)을 포함할 수 있다. 전이 금속은 하나 또는 그 이상의 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 스칸듐(Sc), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 테크네튬(Tc), 레늄(Re), 철(Fe), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 플레티늄(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 또는 이트륨(Y)을 포함할 수 있다. 적절한 전이후 금속은 하나 또는 그 이상의 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 주석(Sn), 탈륨(Th), 납(Pb), 비스무트(Bi), 게르마늄(Ge), 안티몬(Sb), 또는 폴로늄(Po)을 포함할 수 있다.

[0034] 일실시예에서, 상기 도펀트는 하나 또는 그 이상의 란탄, 니오븀, 안티몬, 스칸듐, 이트륨, 네오디늄, 사마륨, 또는 망간의 양이온을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 상기 도펀트는 본질적으로 란탄 양이온으로 구성될 수 있다. 일실시예에서, 상기 도펀트는 본질적으로 안티몬 양이온으로 구성될 수 있다. 일실시예에서, 상기 도펀트는 본질적으로 니오븀 양이온으로 구성될 수 있다. 일실시예에서, 상기 도펀트는 본질적으로 니오븀 및 망간

양이온의 둘 다로 구성될 수 있다.

[0035] 일실시예에서, 도펀트는 하나 또는 그 이상의 도펀트 물질을 포함하는 용액으로 세라믹 입자의 표면을 코팅함으로써 세라믹 물질에 첨가될 수 있다. 일실시예에서, 도펀트는 다수의 도펀트 용액으로 세라믹 입자의 표면을 코팅함으로써 세라믹 물질에 첨가될 수 있다. 일실시예에서, 도펀트는 심플 믹싱 또는 볼 믹싱에 의해 세라믹 물질에 첨가될 수 있다. 상기 도펀트는 본질적으로 세라믹 입자의 표면에 존재할 수 있으며, 또는 세라믹 입자의 틈새에 혼입될 수 있다.

[0036] 도펀트는 충진제의 약 0.1 원자 퍼센트(atomic percent) 보다 많은 양으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 상기 도펀트는 충진제의 약 0.1 원자 퍼센트 내지 약 0.2 원자 퍼센트, 충진제의 약 0.2 원자 퍼센트 내지 약 0.25 원자 퍼센트, 충진제의 약 0.25 원자 퍼센트 내지 약 0.5 원자 퍼센트, 충진제의 약 0.5 원자 퍼센트 내지 약 1 원자 퍼센트의 양으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 상기 도펀트는 충진제의 약 1 원자 퍼센트 내지 약 2 원자 퍼센트, 충진제의 약 2 원자 퍼센트 내지 약 2.5 원자 퍼센트, 충진제의 약 2.5 원자 퍼센트 내지 약 3 원자 퍼센트, 충진제의 약 3 원자 퍼센트 내지 약 4 원자 퍼센트, 또는 충진제의 약 4 원자 퍼센트 내지 약 5 원자 퍼센트 범위의 양으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 도펀트는 충진제의 약 5 원자 퍼센트보다 많은 양으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 도펀트는 충진제의 약 0.1 원자 퍼센트 내지 약 0.5 원자 퍼센트 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0037] 충진제의 전기적 특성은 다음의 하나 또는 그 이상에 의해 특징지워질 수 있다: 퀴리 온도, 상온 전기 저항, 저항의 포지티브 온도 계수, 저항의 포지티브 온도 계수 강도, 또는 최대 저항. 도 1은, 온도 함수로서 충진제의 전기 저항의 변화를 플로팅함으로써(곡선 10), 충진제의 다른 전기적 특성을 도시하였다. 첫번째 곡선 12의 초기 부분에서, 충진제의 전기 저항은 온도 증가에 따라 눈에 띄게 변화하지 않으며, 온도의 증가에 따라 저항이 다소 감소한다. 포인트 20으로 표시된 온도에서, 두번째 곡선 14로 나타낸 바와 같이 전기 저항에 있어서 급격한 비율로 증가한다. 곡선 12 및 14에 대한 접선을 도시하여 퀴리 온도 값 20(T_c)을 얻는다. T_c 온도 20은 첫번째 곡선 12와 두번째 곡선 14에 대한 접선이 교차하는 지점에 대응된다. 또 다른 온도 포인트 22에서, 충진제는 최대 전기 저항에 도달하고, 상기 저항은 거의 안정적인 수치에 도달하거나, 곡선 16에 나타낸 것처럼, 온도의 증가에 따라 다소 감소하게 된다. 굴곡 온도 22의 수치는 곡선 14 및 16에 접선을 도시하여 얻어진다. 굴곡 온도 22은 곡선 14 및 16의 접선이 교차하는 지점에 대응된다. 도 1에서, 상온 24에서 충진제의 전기 저항은 참조번호 30으로 나타내고, 굴절 온도 22에서 달성된 최대 저항은 참조번호 32로 나타낸다. 상온에서의 전기 저항 32에 대한 최대 전기 저항의 비율은, 저항의 포지티브 온도 계수 강도(PTCR 강도)로 정의 된다. 일실시예에서 T_c 온도 20은 퀴리 온도에 대응될 수 있다.

[0038] 충진제의 전기적 특성은, 충진제 타입, 결정 구조 및 도펀트 함량 등과 같은 충진제의 특징들에 의해 결정될 수 있다. 일실시예에서, 세라믹 타입; 도펀트 물질, 또는 충진제 물질 및 도펀트 물질 둘 다는 충진제의 전기적 특성들을 결정한다.

[0039] 일실시예에서, 충진제의 퀴리 온도는 약 20℃(degrees Celsius) 미만의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 퀴리 온도는 약 20℃ 내지 약 40℃, 약 40℃ 내지 약 60℃, 약 60℃ 내지 약 80℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 또는 약 80℃ 내지 약 120℃의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 퀴리 온도는 약 120℃ 내지 약 140℃, 약 140℃ 내지 약 160℃, 약 160℃ 내지 약 180℃, 또는 약 180℃ 내지 약 200℃의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 퀴리 온도는 약 200℃ 내지 약 220℃, 약 220℃ 내지 약 240℃, 약 240℃ 내지 약 260℃, 약 260℃ 내지 약 280℃, 또는 약 280℃ 내지 약 300℃의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 퀴리 온도는 약 300℃ 내지 약 320℃, 약 320℃ 내지 약 340℃, 약 340℃ 내지 약 360℃, 약 360℃ 내지 약 380℃, 또는 약 380℃ 내지 약 400℃의 범위일 수 있다.

[0040] 일실시예에서, 20 밀리미터의 직경 및 2.5 밀리미터의 두께를 갖는 충진제의 전기 저항은, ASTM-D257 공정을 참조하여 ASTM-D4496 공정을 이용하여 측정될 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 약 1 kΩ 미만의 범위에서 상온 전기 저항을 가질 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 약 1kΩ 내지 약 5 kΩ, 약 5 kΩ 내지 약 10 kΩ, 약 10 kΩ 내지 약 25 kΩ, 약 25 kΩ 내지 약 50 kΩ, 약 50 kΩ 내지 약 75 kΩ, 또는 약 75 kΩ 내지 약 100 kΩ의 범위에서 상온 전기 저항을 가질 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 약 100 kΩ 보다 큰 상온 전기 저항을 가질 수 있다.

[0041] 퀴리 온도에서 충진제의 전기 저항은, 상온에서 충진제의 전기 저항보다 클 수 있다. 일실시예에서, 상기 차이는 약 1.5 배수(factor) 이상 크다. 일실시예에서, 퀴리 온도에서 충진제의 전기 저항은 상온에서 충진제의 전

기 저항에 비해서, 약 1.5 내지 약 2, 약 2 내지 약 5, 약 5 내지 약 10, 약 10 내지 약 20, 약 20 내지 약 40, 약 40 내지 약 60, 약 60 내지 약 80, 또는 약 80 내지 약 100 범위의 배수로 크다. 일실시예에서, 퀴리 온도에서 충진제의 전기 저항은 상온에서 충진제의 전기 저항 보다 약 100 배수 이상 크다.

[0042] 상기 충진제는 폴리메릭 매트릭스 또는 충진제 중 어느 하나 또는 둘 다의 특성에 의해 결정된 함량으로 폴리메릭 매트릭스에 존재할 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 폴리메릭 매트릭스의 화학적 구조, 폴리메릭 매트릭스에서 결정화의 양, 폴리메릭 매트릭스의 수평균 분자량, 폴리메릭 매트릭스에서 분기(branching)의 존부, 또는 폴리메릭 매트릭스에서 교차결합의 존부에 의해 결정된 함량으로 폴리메릭 매트릭스에 존재할 수 있다. 일실시예에서, 충진제는 충진제의 크기, 충진제의 형상, 충진제의 화학적 특징, 또는 충진제의 전기적 특성의 하나 또는 그 이상에 의해 결정된 양으로폴리메릭 매트릭스에 존재할 수 있다.

[0043] 일실시예에서, 충진제는 조성물의 약 10 중량% 미만 범위의 함량으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 상기 충진제는 조성물의 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 조성물의 약 20 중량% 내지 약 30 중량%, 조성물의 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 조성물의 약 40 중량% 내지 약 50 중량% 범위의 함량으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 상기 충진제는 조성물의 약 50 중량% 내지 약 55 중량%, 조성물의 약 55 중량% 내지 약 65 중량%, 조성물의 약 65 중량% 내지 약 75 중량%, 조성물의 약 75 중량% 내지 약 95 중량%, 또는 조성물의 약 95 중량% 내지 약 99 중량% 범위의 함량으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 상기 충진제는 조성물의 약 75 중량% 내지 약 90 중량% 범위의 함량으로 존재할 수 있다.

[0044] 상기 조성물은 하나 또는 그 이상의 추가적인 전기적 전도성 충진제를 더 포함할 수 있다. 두번째 전도성 충진제는 저항의 고유 포지티브 온도 계수(PTCR) 강도를 가지지 않을 수 있으나, 다만 단지 전기적으로 전도성일 수 있다. 상기 두번째 전기 전도성 충진제는 탄소질(cabonaceous)일 수 있다. 일실시예에서, 상기 탄소질의 전기 전도성 충진제는 카본 블랙, 카본 나노튜브, 그라파이트, 또는 상기 둘 이상의 조합 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 두번째 전기적 전도성 충진제로 사용된 카본 블랙은, 각각 상표명이 CONDUCTEX® 인 Columbian Chemicals 사로부터 상업적으로 입수 가능한 카본 블랙; 상표명 S.C.F.(Super Conductive Furnace) 및 E.C.F.®(Electric Conductive Furnace)인 Chevron Chemical사로부터 입수 가능한 아세틸렌 블랙; 상표명 VULCAN XC72® 및 BLACK PEARLS® 인 Cabot Corp.사로부터 입수 가능한 카본 블랙; 상표명 PRINTEX® 인 Degussa 사로부터 상업적을 입수 가능한 카본 블랙, 상표명 ENSACO® 인 Timcal 사로부터 입수 가능한 카본 블랙, 또는 상표명 KETJEN BLACK EC 300® 및 EC 600® 인 Akzo Co. Ltd 사로부터 상업적으로 입수 가능한 카본 블랙의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.

[0046] 카본 나노튜브는 단일벽 카본 나노튜브 또는 다중벽 카본 나노튜브 등을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 카본 나노튜브는 약 2 이상 범위의 종횡비(aspect ratios)를 가질 수 있다. 일실시예에서, 카본 나노튜브는 약 100 이상 범위의 종횡비를 가질 수 있다. 또 다른 일실시예에서, 카본 나노튜브는 약 1,000 이상 범위의 종횡비를 가질 수 있다. 일실시예에서, 카본 나노튜브는 약 2 나노미터 내지 약 500 나노미터 범위의 평균 직경을 가질 수 있다. 일실시예에서, 카본 나노튜브는 약 5 나노미터 내지 약 100 나노미터의 평균 직경을 가질 수 있다. 일실시예에서, 카본 나노튜브는 약 10 나노미터 내지 약 70 나노미터 범위의 평균 직경을 가질 수 있다.

[0047] 그라파이트 섬유는 섬유 기반 피치 또는 폴리아크릴로니트릴(PAN)의 열분해로부터 얻어질 수 있다. 약 1 마이크로미터 내지 약 30 마이크로미터 범위의 평균 직경 및 약 0.5 밀리미터 내지 약 2 센티미터 범위의 평균 길이를 갖는 그라파이트 섬유가 두번째 전도성 충진제로 사용될 수 있다.

[0048] 상기 두번째 전기 전도성 충진제는 금속 미립자, 금속-코팅된 충진제, 또는 금속 미립자 및 금속-코팅된 충진제 둘 다 일 수 있다. 적절한 금속 충진제는 은, 바나듐, 텅스텐, 니켈 등, 또는 상기 둘 이상의 조합 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함한다. 금속 합금이 또한 조성물에서 두번째 전도성 충진제로 사용될 수 있다. 적절한 금속 합금은 스테인리스 스틸, 네오디뮴 아이언 보론(NdFeB), 사마륨 코발트(SmCo), 알루미늄 니켈 코발트(AlNiCo), 티타늄 보라이드(TiB_2) 또는 상기 둘 이상의 조합을 포함한다.

[0049] 일실시예에서, 그들의 표면의 실질적인 부분을 고체 전도성 금속의 응집성 층으로 코팅한 비-전도성, 비-금속성 충진제가 두번째 전기적 전도성 충진제로 사용될 수 있다. 고체 전도성 금속 층으로 코팅된 비-전도성, 비-금속성 충진제는 “금속-코팅된 충진제”이다. 알루미늄, 구리, 마그네슘, 크롬, 주석, 니켈, 은, 철, 티타늄

등, 또는 그들의 둘 이상의 조합과 같은 전도성 금속들은 비-전도성, 비-금속성 충진체를 코팅하는데 사용될 수 있다. 비-전도성, 비-금속성 충진제는 하나 또는 그 이상의, 용융(fused) 실리카 및 결정질 실리카와 같은 실리카 분말, 더 비활성화 및 융화될 수 있는 콜로이드 실리카, 보론-나이트라이드 분말, 보론-실리케이트 분말, 알루미나, 마그네슘 옥사이드(또는 마그네시아), 표면 처리된 규회석을 포함하는 규회석(wollastonite), 칼슘 설페이트(그것의 언하이드라이드, 디하이드레이 또는 트리하이드레이트), 초크(chalk), 라임스톤, 마블 및 합성, 침전된 칼슘 카보네이트를 포함하며 일반적으로 기저 미립자의 형태인, 칼슘 카보네이트, 섬유질, 모듈, 바늘 형상, 및 라멜라 탈크를 포함하는 탈크, 유리구, 중공 및 고체 둘 다, 경질, 연질, 하소된 고령토를 포함하는 고령토(kaolin), 미카, 펠드스파, 실리케이트 구, 그을음(flue dust), 세노스피어, 필라이트, 알루미노실리케이트(무정질), 천연 실리카 모래, 수정(quartz), 규암(quartzite), 펄라이트, 트리폴리, 규조토(diatomaceous earth), 합성 실리카 등, 또는 상기 기질의 하나 이상을 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 앞서 언급된 비-전도성 충진제들 모두는 두번째 전기 전도성 충진제로 사용하기 위하여 금속 물질 층으로 코팅될 수 있다.

[0050] 상기 두번째 전기 전도성 충진제는 퍼컬레이션 제한(percolation limit)보다 더 적은 함량으로 존재할 수 있다. 상기 퍼컬레이션 제한은, 충진제가 조성물을 통해 연속적인 전기적 전도성 경로를 제공할 수 있는, 위의 두번째 전기 전도성 충진제의 농도이다. 일실시예에서, 두번째 전도성 충진제는 조성물의 약 25 중량% 보다 적은 함량으로 존재할 수 있다. 일실시예에서, 두번째 전도성 충진제는, 조성물의 약 1 중량% 내지 조성물의 약 2 중량, 조성물의 약 2 중량% 내지 조성물의 약 5 중량, 조성물의 약 5 중량% 내지 조성물의 약 10 중량, 또는 조성물의 약 10 중량% 내지 조성물의 약 25 중량 범위의 함량으로 존재할 수 있다.

[0051] 일실시예에서, 두번째 전도성 충진제의 평균 입자 크기는 약 1 나노미터 미만의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 두번째 전도성 충진제의 평균 입자 크기는, 약 1 나노미터 내지 약 10 나노미터, 약 10 나노미터 내지 약 25 나노미터, 약 25 나노미터 내지 약 50 나노미터, 약 50 나노미터 내지 약 75 나노미터, 또는 약 75 나노미터 내지 약 100 나노미터의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 두번째 전도성 충진제의 평균 입자 크기는, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 0.5 마이크로미터, 약 0.5 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터, 약 1 마이크로미터 내지 약 5 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터, 또는 약 25 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 두번째 전도성 충진제의 평균 입자 크기는 약 50 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 200 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 400 마이크로미터 내지 약 600 마이크로미터, 약 600 마이크로미터 내지 약 800 마이크로미터, 또는 약 800 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터의 범위일 수 있다. 일실시예에서, 두번째 전도성 충진제의 평균 입자 크기는 약 1000 마이크로미터보다 크다.

[0052] 폴리메릭 매트릭스는 하나 또는 그 이상의 무정질 폴리머, 열가소성 폴리머, 유기 폴리머, 또는 상기 둘 이상을 포함하는 조합을 포함할 수 있다. 적절한 폴리메릭 매트릭스는 하나 또는 그 이상의 결정질 폴리머, 열경화성 폴리머, 무기 폴리머, 또는 상기 둘 이상을 포함하는 조합을 포함할 수 있다.

[0053] 적절한 유기 폴리머는, 메인 사슬내에, 탄소-탄소 결합(예를 들어, 폴리올레핀) 또는 탄소-헤테로원자-탄소 결합(예를 들어, 폴리에테르 및 폴리에스테르 등)을 포함할 수 있다. 적절한 무기 폴리머는 탄소-탄소 결합 또는 탄소-헤테로원자-탄소 결합이 아닌, 예를 들어, 폴리실록산에서 실리콘-산소-실리콘 결합과 같은 메인 사슬 결합을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스는 본질적으로 유기 폴리머로 구성된다.

[0054] 적절한 무정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 5 중량% 미만을 포함할 수 있다. 적절한 무정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 2 중량% 미만을 포함할 수 있다. 적절한 무정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 1 중량% 미만을 포함할 수 있다. 적절한 무정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 0.5 중량% 미만을 포함할 수 있다. 적절한 무정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 0.1 중량% 미만을 포함할 수 있다. 적절한 결정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 5 중량% 초과를 포함할 수 있다. 적절한 결정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 10 중량% 초과를 포함할 수 있다. 적절한 결정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 25 중량% 초과를 포함할 수 있다. 적절한 결정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 50 중량% 초과를 포함할 수 있다. 적절한 결정질 폴리머는 결정질 중량 분율의 약 75 중량% 초과를 포함할 수 있다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스는 본질적으로 무정질 폴리머로 구성된다.

[0055] “열경화성 폴리머”는, 가압하에서 일차 가열될 때, 응고되고, 그런 다음 원래의 특징이 파괴되지 않는 한 용융 또는 성형되지 않을 수 있다. 적절한 열경화성 폴리메릭 물질은 하나 또는 그 이상의 에폭사이드, 페놀릭, 멜아민, 우레아, 폴리우레탄, 폴리실록산, 또는 적절한 교차결합되는 기능성 부분을 포함하는 폴리머를 포함할

수 있다.

[0056] 열가소성 폴리머는, 가열될 때 반복적으로 연화되고 냉각될 때 경화되는, 고분자 구조를 가진다. 열가소성 폴리메릭 물질의 설명적인 예로는, 하나 또는 그 이상의 올레핀-유도된 폴리머, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 그들의 코폴리머; 폴리메틸렌펜탄-유도된 폴리머, 예를 들어, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 및 그들의 코폴리머; 불포화된 카르복실산 및 그들의 기능성 유도체의 폴리머, 예를 들어, 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트), 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴, 및 폴리아크릴산과 같은 아크릴 폴리머; 알케닐방향족 폴리머, 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리비닐톨루엔, 및 고무-개질된 폴리스티렌; 폴리아미드, 예를 들어, 나일론-6, 나일론-66, 나일론-11, 및 나일론-12; 폴리에스테르, 폴리(알킬렌 디카르복실레이트), 특히 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(이후에는 때때로 "PET"로 지칭함), 폴리(1,4-부틸렌 테레프탈레이트(이후에는 때때로 "PBT"로 지칭함), 폴리(트리메틸렌 테레프탈레이트)(이후에는 때때로 "PTT"로 지칭함), 폴리(에틸렌 나프탈레이트)(이후에는 때때로 "PEN"으로 지칭함), 폴리(부틸렌 나프탈레이트)(이후에는 때때로 "PBN"으로 지칭함), 폴리(사이클로헥산디메탄올 테레프탈레이트), 폴리(사이클로헥산디메탄올-코-에틸렌 테레프탈레이트)(이후에는 때때로 "PETG"로 지칭함), 및 폴리(1,4-사이클로헥산디메틸-1,4-사이클로헥산디카르복실레이트)(이후에는 때때로 "PCCD"로 지칭함), 및 폴리(알킬렌 아레네디오에이트); 폴리카보네이트; 코-폴리카보네이트; 코-폴리에스테르카보네이트; 폴리술폰; 폴리이미드; 폴리아릴렌 설파이드; 폴리설파이드 설폰; 및 폴리아릴렌 에테르, 폴리페닐렌 에테르, 폴리에테르설폰, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤과 같은 폴리에테르; 또는 그들의 블렌드 또는 코폴리머를 포함한다.

[0057] 일실시예에서, 상기 폴리메릭 매트릭스는 본질적으로 열가소성 폴리머로 구성된다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스는 본질적으로 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리알킬아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르이미드, 또는 폴리카보네이트로 구성된다.

[0058] 폴리메릭 매트릭스의 평균 분자량은, 조성물의 희망하는 최종-용도 특성, 조성물의 가공과정 동안 사용된 조건, 또는 조성물의 다른 성분들 사이의 융화 정도의 하나 또는 그 이상에 의해 결정된다. 일실시예에서, 폴리머 매트릭스의 수평균 분자량은 약 10^4 g/mole 보다 큰 범위일 수 있다. 일실시예에서, 폴리머 매트릭스의 수평균 분자량은, 약 10^4 g/mole 내지 약 5 x 10^4 g/mole, 약 5 x 10^4 g/mole 내지 약 10^5 g/mole, 약 10^5 g/mole 내지 약 2.5 x 10^5 g/mole, 약 2.5 x 10^5 g/mole 내지 약 5 x 10^5 g/mole, 또는 약 5 x 10^5 g/mole 내지 약 10^6 g/mole 범위일 수 있다. 일실시예에서, 폴리머 매트릭스의 수평균 분자량은 약 10^6 g/mole 보다 크다.

[0059] 선택적으로, 조성물은 하나 또는 그 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 흐름 조절제, 개질제, 운반 용매, 점도 개질제, 점착 촉진제, 자외선 흡수제, 내화제, 또는 강화 충진제의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 조성물은 온도가 상승함에 따라 조성물의 전기적 저항이 증가하는 트립 온도(T_{TRIP})를 갖고, 조성물의 트립 온도는 충진제의 퀴리 온도에 의해 결정될 수 있다. 조성물은 다음의 하나 또는 그 이상을 포함하는 전기적 특성에 의해 특징지워질 수 있다: 상온 전기 저항, 저항의 포지티브 온도 계수, 저항의 포지티브 온도 계수 강도, 또는 최대 저항.

[0061] 도 2는, 온도 함수로서 일실시예에 따른 조성물의 전기 저항의 변화를 플로팅함으로써(곡선 100), 조성물의 변화하는 전기적 특성을 도시하였다. 첫번째 곡선 120의 초기 부분에서, 조성물의 전기 저항은 온도 증가에 따라 너무 많이 변화하지 않으며, 온도의 증가에 따라 저항이 다소 감소한다. 포인트 200으로 표시된 온도에서, 두번째 곡선 140으로 나타낸 바와 같이 전기 저항에 있어서 급격한 증가가 있다. 온도(T_{TRIP}) 200의 수치는 곡선 120 및 140에 대한 접선을 도시하여 얻는다. 온도(T_{TRIP}) 200은 곡선 120과 140에 대한 접선이 교차하는 지점에 대응된다. 굴곡 온도 220에서, 조성물은 그것의 최대 전기 저항에 도달하고, 상기 저항은 거의 안정적인 수치에 도달하거나, 곡선 160에 나타낸 것처럼, 온도의 증가에 따라 다소 감소하게 된다. 굴곡 온도 220의 수치는 곡선 140 및 160에 대한 접선을 도시하여 얻어진다. 굴곡 온도 220은 곡선 140 및 160의 접선이 교차하는 지점에 대응된다. 도 2에서, 상온 240(RT)에서 조성물의 전기적 저항은 참조번호 300으로 나타내고, 온도 220에서 달성된 최대 저항은 참조번호 320로 나타낸다. 상온에서의 전기 저항 300에 대한 최대 전기 저항 320의 비율은, 저항의 포지티브 온도 계수 강도(PTCR 강도)로 정의된다. 일실시예에서, 온도 220에서 조성물의 전기 저항은 온도 상승에 따라 상수 값에 도달할 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 전기 저항은 온도 증가에 따라 감소할 수 있고, 조성물은 저항의 네거티브 온도 계수를 보일 수 있다.

[0062] 일실시예에서, 트립 온도 200(T_{TRIP})는 충진제의 퀴리 온도에 기반할 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 트립 온도는 충진제의 퀴리 온도와 동일할 수 있다. 조성물의 트립 온도는 충진제의 퀴리 온도 변화에 의해 조정 또는 조절될 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 퀴리 온도 및 조성물의 트립 온도는 충진제에 스트론튬을 첨가함으로써 낮아질 수 있다. 일실시예에서, 충진제의 퀴리 온도 및 조성물의 트립 온도는 충진제에 납을 첨가함으로써 증가할 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 트립 온도(T_{TRIP})는 폴리머 특성 또는 특징에 독립적일 수 있다.

[0063] 조성물의 적절한 트립 온도는 약 20℃보다 클 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 트립 온도는 약 20℃ 내지 약 40℃, 약 40℃ 내지 약 60℃, 약 60℃ 내지 약 80℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 또는 약 80℃ 내지 약 120℃ 범위일 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 트립 온도는 약 120℃ 내지 약 140℃, 약 140℃ 내지 약 160℃, 약 160℃ 내지 약 180℃, 또는 약 180℃ 내지 약 200℃ 범위일 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 트립 온도는 약 200℃ 내지 약 220℃, 약 220℃ 내지 약 240℃, 약 240℃ 내지 약 260℃, 약 260℃ 내지 약 280℃, 또는 약 280℃ 내지 약 300℃ 범위일 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 트립 온도는 약 300℃ 내지 약 320℃, 약 320℃ 내지 약 340℃, 약 340℃ 내지 약 360℃, 약 360℃ 내지 약 380℃, 또는 약 380℃ 내지 약 400℃ 범위일 수 있다.

[0064] 충진제 특징 및 충진제 함량은 조성물의 상온 전기 저항에 영향을 미칠 수 있다. 특정 실시예에서, 희망하는 상온 저항은, 충진제 함량의 변화에 대응하여 트립 온도의 변화없이 얻어질 수 있다. 충진제 함량의 증가는 조성물의 상온 전기 저항의 증가를 초래하고, 충진제 함량의 감소는 조성물의 상온 전기 저항의 감소를 초래할 수 있다. 일실시예에서, 조성물은 약 1 메가 옴(Mega Ohm) 미만의 범위에서 상온 전기 저항을 가질 수 있다. 일실시예에서, 조성물은 약 1 메가 옴 내지 약 5 메가 옴, 약 5 메가 옴 내지 약 10 메가 옴, 약 10 메가 옴 내지 약 25 메가 옴, 약 25 메가 옴 내지 약 50 메가 옴, 약 50 메가 옴 내지 약 75 메가 옴, 또는 약 75 메가 옴 내지 약 100 메가 옴 범위에서 상온 전기 저항을 가질 수 있다. 일실시예에서, 조성물의 최대 저항(320)은, 폴리머 특성 또는 특징에 독립적일 수 있으며, 충진제의 하나 또는 그 이상의 특징에 의존할 수 있다.

[0065] PTCR 강도 또는 최대 전기 저항의 상온 전기 저항에 대한 비율은, 또한 충진제 특징 또는 충진제 함량 변화에 의해 변화될 수 있다. 일실시예에서, PTCR 강도는 조성물의 최대 저항을 달리함으로써 달라질 수 있다. 조성물의 상온 저항을 조절하는 것은 PTCR 강도에 대한 조절을 가능케 한다. 특정 일실시예에서, 희망하는 PTCR 강도는 충진제 함량을 달리하는 것과 상온 저항을 달리함으로써, 트립 온도를 변화시키지 않고, 얻어질 수 있다. 트립 온도에서 조성물의 전기 저항은, 약 1.5 배수 이상 상온에서 조성물의 전기 저항보다 클 수 있다. 일실시예에서, 트립 온도에서 조성물의 전기 저항은, 약 1.5 내지 약 2, 약 2 내지 약 5, 약 5 내지 약 10, 약 10 내지 약 20, 약 20 내지 약 40, 약 40 내지 약 60, 약 60 내지 약 80, 또는 약 80 내지 약 100 범위의 배수로 상온에서 조성물의 전기 저항보다 클 수 있다. 일실시예에서, 트립 온도에서 조성물의 전기 저항은 약 100 내지 약 200, 약 200 내지 약 400, 약 400 내지 약 600, 약 600 내지 약 800, 또는 약 800 내지 약 100 범위의 배수로 상온에서 조성물의 전기 저항보다 클 수 있다. 일실시예에서, 트립 온도에서 조성물의 전기 저항은 약 1000 범위의 배수로 상온에서 조성물의 전기 저항보다 크다.

[0066] 전기적 특성에 추가하여, 모듈러스, 인성(toughness), 파단시 변형, 인장 강도, 열 전도성, 화학적 저항성, 스크래치 저항성, 내화성(flame retardance), 점성, 및/또는 가공성의 하나 또는 그 이상에 의해 조성물을 특징지울 수 있다.

[0067] 조성물에 대하여 파악된 가공 조건 및 최종 응용 분야에 따라서, 조성물의 용융-점도가 조정될 수 있다. 조성물의 용융 점도는 다음의 하나 또는 그 이상을 달리함으로써 조절될 수 있다: 폴리머 분자량, 조성물에서 충진제의 중량 분율, 또는 유동성-강화용 희석제. 일실시예에서, 상기 조성물은 15000 $second^{-1}$ 전단율에서 약 10 Pascal.seconds 미만 범위에서 용융 점도를 가질 수 있다. 일실시예에서, 상기 조성물은 15000 $second^{-1}$ 전단율에서 약 10 Pascal.seconds 내지 약 50 Pascal.seconds, 약 50 Pascal.seconds 내지 약 100 Pascal.seconds, 약 100 Pascal.seconds 내지 약 250 Pascal.seconds, 약 250 Pascal.seconds 내지 약 500 Pascal.seconds, 또는 약 500 Pascal.seconds 내지 약 1000 Pascal.seconds 범위에서 용융 점도를 가질 수 있다. 일실시예에서, 상기 조성물은 15000 $second^{-1}$ 전단율에서 약 1000 Pascal.seconds 보다 큰 범위에서 용융 점도를 가질 수 있다.

[0068] 일실시예에서, 상기 조성물은 인젝션 몰딩, 블로우 몰딩, 인-라인 몰딩, 압출, 또는 컴프레션-인젝션 몰딩의 하나 또는 그 이상에 의해서 가공될 수 있다. 일실시예에서, 상기 조성물은 몰딩 방법에 의해 어떤 희망하는 형상 또는 크기의 물품으로 제작될 수 있다. 일실시예에서, 상기 조성물은 최종 용도 물품의 형성 과정에서 소결

되지 않는다.

[0069] 일실시예에서, 조성물을 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 폴리메릭 매트릭스 내에 충진제를 분산시켜 조성물을 제조하는 것을 포함할 수 있다. 상기 충진제는 전기적으로 전도성일 수 있으며, 퀴리 온도를 가질 수 있다. 상지 조성물은 트립 온도를 가질 수 있으며, 조성물의 전기 저항은 온도가 트립 온도보다 높게 상승함에 따라서 증가될 수 있다. 상기 방법은 충진제 퀴리 온도를 변화시킴으로써 조성물의 트립 온도를 조정하는 것을 더 포함할 수 있다. 상기 방법은 또한 충진제 함량을 변화시킴으로써 상온 저항 또는 PTCR 강도를 조정하는 것을 포함할 수 있다.

[0070] 폴리메릭 매트릭스, 충진제, 및 선택적으로 다른 이차 전도성 충진제가, 용융 블렌딩, 솔루션 블렌딩, 또는 용융 블렌딩 및 솔루션 블렌딩 둘 다에 의해 가공될 수 있다. 조성물의 용융 블렌딩은 전단력, 인장력, 초음파 에너지, 전자기 에너지, 또는 열 에너지의 하나 또는 그 이상의 사용을 포함할 수 있다. 용융 블렌딩은, 싱글 스크류, 멀티풀 스크류, 인터메싱 코-로테이팅 또는 카운터 로테이팅 스크류, 논-인터메싱 코-로테이팅 또는 카운터 로테이팅 스크류, 레시프로캐스팅 스크류, 핀이 있는 스크류, 핀이 있는 배럴, 롤, 램, 또는 헬리컬 로터의 하나 또는 그 이상에 의해, 앞서 언급한 힘들이 가해질 수 있는 가공 장치 내에서 수행될 수 있다.

[0071] 앞서 언급한 힘들을 포함하는 용융 블렌딩은, 싱글 또는 멀티플 스크류 압출기, 부스 니더(Buss kneader), 헨셜(Henschel), 헬리콘, 로스 믹서, 벤버리, 롤 밀, 인젝션 몰딩 머신과 같은 몰딩 머신, 진공 형성 장치, 또는 블로우 몰딩 머신 등의 하나 또는 그 이상에서 수행될 수 있다. 폴리메릭 매트릭스 및 전도성 충진제의 용융 또는 솔루션 블렌딩 동안, 약 0.01 내지 약 10 kwhr/kg(kilowatt-hour/kilogram) 범위의 특정 에너지가 조성물에 전달될 수 있다.

[0072] 일실시예에서, 분말 형태, 펠렛 형태 또는 시트 형태 등의 폴리메릭 매트릭스는, 압출기 또는 부스 니더와 같은 디바이스에 공급되기 전에, 헨셜 또는 롤 밀에서 전기 전도성 충진제 조성물과 일차 건조 블렌드될 수 있다. 또 다른 일실시예에서, 전기 전도성 충진제 조성물은 마스터배치의 형태로 용융-블렌딩 디바이스에 도입될 수 있다. 그러한 공정에서, 마스터배치는 폴리메릭 매트릭스의 투입구 또는 다운스트림 또는 둘 다에서, 용융-블렌딩 디바이스로 도입될 수 있다.

[0073] 일실시예에서, 마스터배치가 사용될 수 있다. 일실시예에서, 전도성 충진제는, 마스터배치 전체 중량의, 약 1 중량% 보다 큰 범위의 함량으로 마스터매치 내에 존재할 수 있다. 일실시예에서, 상기 전도성 충진제는, 마스터배치 전체 중량의 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 마스터배치 전체 중량의 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 마스터배치 전체 중량의 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 마스터배치 전체 중량의 약 20 중량% 내지 약 30 중량%, 마스터배치 전체 중량의 약 30 중량% 내지 약 50 중량% 범위의 함량으로 마스터배치 내에 존재할 수 있다. 일실시예에서, 상기 전도성 충진제는, 마스터배치 전체 중량의 약 50 중량% 보다 큰 범위의 함량으로 마스터배치 내에 존재할 수 있다. 상기 두번째 전기 전도성 충진제 조성물은 또한 마스터배치 형태로 조성물에 첨가될 수 있다.

[0074] 솔루션 블렌딩은 또한 전도성 충진제와 폴리메릭 매트릭스의 균질화를 촉진하기 위해서 전단, 컴프레션, 초음파 진동 등과 같은 추가적인 에너지를 사용할 수 있다. 일실시예에서, 상기 폴리메릭 매트릭스는 유체 내에서 서스펜드될 수 있으며, 그런 다음 전도성 충진제와 함께 초음파 소니케이터에 도입되어 혼합물을 형성하게 된다. 상기 혼합물은 소니케이터에 의해, 폴리메릭 매트릭스 내에 전도성 충진제 입자들을 분산시키기에 효과적인 시간동안, 솔루션 블렌드될 수 있다. 상기 혼합물은 그런 다음, 희망한다면, 건조, 압출 및 성형될 수 있다. 일실시예에서, 상기 유체는 소니케이션 공정 동안 폴리메릭 매트릭스를 팽창시킬 수 있다. 유기 폴리머를 팽창시키는 것은, 솔루션 블렌딩 공정 동안 전도성 충진제가 폴리메릭 매트릭스에 스며드는 능력을 향상시켜, 결과적으로 분산을 향상시킬 수 있다.

[0075] 일실시예에서, 솔루션 블렌딩 동안, 광학 첨가제들과 함께 전도성 충진제는 폴리머 전구체와 함께 소니케이트될 수 있다. 폴리머 전구체는, 반응하여 희망하는 폴리메릭 매트릭스를 형성할 수 있는, 단량체, 다이머 또는 트리머 등의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 용매와 같은 유체는, 전도성 충진제 및 폴리머 전구체와 함께 소니케이터에 도입될 수 있다. 소니케이션 시간은, 폴리머 전구체에 의해 전도성 충진제 조성물의 캡슐화를 촉진하기에 효과적인 기간일 수 있다. 캡슐화 이후에, 폴리머 전구체는 그런 다음 중합되어 분산된 전도성 충진제를 갖는 폴리머 매트릭스를 형성할 수 있다.

[0076] 용매가 조성물의 솔루션 블렌딩에 사용될 수 있다. 용매는 점도 개질제로서, 또는 전기 전도성 충진제 조성물의 분산 및/또는 현탁을 촉진하기 위해 사용될 수 있다. 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트,

부티로락톤, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 니트로메탄, 니트로벤젠, 설포란, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리돈 등의 하나 또는 그 이상과 같은 액상 아프로틱(aprotic) 극성 용매가 사용될 수 있다. 물, 메탄올, 아세토니트릴, 니트로메탄, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올 등의 하나 또는 그 이상과 같은 극성 프로틱(protic) 용매가 사용될 수 있다. 벤젠, 톨루엔, 메틸렌 클로라이드, 카본 테트라클로라이드, 헥산, 디에틸 에테르 또는 테트라히드로퓨란 등의 하나 또는 그 이상과 같은 다른 비-극성 용매가 또한 사용될 수 있다. 하나 이상의 아프로틱 극성 용매 및 하나 이상의 비-극성 용매를 포함하는 조-용매(co-solvent)가 또한 사용될 수 있다. 상기 용매는, 조성물의 블렌딩 이전, 동안 및/또는 이후에 증발될 수 있다.

[0077] 폴리메릭 매트릭스 및 폴리메릭 매트릭스 내에 분산된 전도성 충진제를 갖는 조성물은, 원한다면, 다중 블렌딩 및 포밍 단계들을 거칠 수 있다. 예를 들어, 조성물은 일차 압출되고 펠렛을 형성할 수 있다. 상기 펠렛은 그런 다음 다른 희망하는 형상으로 형성될 수 있는 몰딩 머신에 공급될 수 있다. 다른 방안으로는, 용융 블렌더로부터 흘러나오는 조성물은 시트 또는 스트랜드로 형성되고, 어닐링(annealing), 단축 또는 이축 오리엔테이션, 또는 딥-드로잉과 같은 후-압출 공정을 거칠 수 있다. 일실시예에서, 조성물은 압출 또는 인젝션 몰딩되어 물품을 형성할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 조성물은 물품을 형성할 수 있고 하나 또는 그 이상의 전기 디바이스에 사용될 수 있다. 일실시예에서, 회로-개방 디바이스는 본 발명의 일실시예에 따른 물품을 포함할 수 있다. 회로-개방 디바이스는, 전류, 전압, 열, 또는 전류 또는 열이 공급되는 시간 중 어느 하나 또는 그 이상에 응답하여 회로를 개방하기 위해 작동할 수 있는 디바이스를 지칭할 수 있다. 개방 회로는 상기 회로를 통한 전류의 흐름에 대해 대단히 큰 저항 또는 임피던스를 가질 수 있는 회로를 지칭할 수 있다.

[0079] 본 발명의 일실시예에 따른 물품은 전류 소스와 전기적으로 커뮤니케이션 상태에 있을 수 있다. 전류는 회로 및 물품을 통해서 흐를 수 있다. 물품을 통하는 전류의 이용은 물품에 열을 발생시킬 수 있고, 발생된 열은 식 I^2R에 의해 결정될 수 있으며, I는 조성물을 통한 전류 흐름이고 R은 물품의 전기 저항이다. 발생된 열의 양은 또한 일정 양으로 소실될 수 있다. 발생된 열의 양, 열 발생 비율, 소실된 열의 양, 또는 열 소실 비율의 하나 또는 그 이상은, 조성물의 열적 특성(예를 들어, 특정 열 용량 및 소실 상수 등), 물품의 구조(물품의 표면적, 물품에 있어서 조성물의 부피), 전류가 회로를 통해 흐르는 시간, 또는 주위 조건(주위 온도 및 공기 흐름 등)의 하나 또는 그 이상에 의존하게 된다. 일실시예에서, 물품에서 조성물의 형상은, 전류가 특정 전류 제한을 초과할 때, 조성물에서 열발생율이 열소실율 보다 큰 것일 수 있다. 초과 열발생은 조성물을 가열하게 되고, 조성물의 온도 상승을 야기할 수 있다. 만약 발생된 열이 조성물을 트립 온도와 동일한 온도로 가열하기에 충분하다면, 조성물의 전기 저항은 급격히 증가할 수 있다. 저항의 증가는 회로를 통해 흐르는 전류를 감소시키고, 회로를 개방시킬 수 있다.

[0080] 상기 조성물이 트립할 수 있는 전류 제한은, 물품이 전기적으로 커뮤니케이션되는, 전기 디바이스 또는 시스템의 전류 제한에 의해 결정될 수 있다. 일실시예에서, 전류 제한은 약 1 밀리암페어 내지 약 10 밀리암페어, 약 10 밀리암페어 내지 약 50 밀리암페어, 약 50 밀리암페어 내지 약 250 밀리암페어, 약 250 밀리암페어 내지 약 500 밀리암페어, 또는 약 500 밀리암페어 내지 약 1 암페어 범위일 수 있다. 일실시예에서, 전류 제한은 약 1 암페어 내지 약 2 암페어, 약 2 암페어 내지 약 4 암페어, 약 4 암페어 내지 약 6 암페어, 약 6 암페어 내지 약 8 암페어, 또는 약 8 암페어 내지 약 10 암페어 범위일 수 있다. 일실시예에서, 전류 제한은 약 10 암페어 내지 약 20 암페어, 약 20 암페어 내지 약 50 암페어, 약 50 암페어 내지 약 75 암페어, 약 75 암페어 내지 약 150 암페어, 또는 약 150 암페어 내지 약 200 암페어 범위일 수 있다. 일실시예에서, 전류 제한은 약 200 암페어 보다 큰 범위일 수 있다.

[0081] 물품에 대한 개방가능한 전압은 또한 물품이 전기적으로 커뮤니케이션되는, 전기 디바이스 또는 시스템의 전압 제한에 의해 결정될 수 있다. 일실시예에서, 물품은 약 12 볼트 보다 큰 범위의 전압에서 개방될 수 있는 구조일 수 있다. 일실시예에서, 물품은 약 120 볼트보다 큰 범위의 전압에서 개방될 수 있는 구조일 수 있다.

[0082] 회로-개방 디바이스는 과-전류 보호 디바이스, 전기 퓨즈일 수 있으며, 또는 쇼트 회로(short circuit)가 일어날 때 회로를 개방하도록 작동될 수 있다. 쇼트 회로는 다른 전압 상태인 전기 회로의 두 개의 노드 사이에서의 원치않는 저-저항 연결이다.

[0083] 일실시예에서, 물품에서 조성물의 형상은, 전류가 일정 시간동안 회로를 통해 흐르게 되고 그 결과 조성물을 가열하게 되는 것일 수 있다. 일정 컷오프(cutoff) 시간이 경과한 후에, 발생된 열의 양은 소실된 열의 양보다 클 수 있으며, 조성물은 트립 온도 이상으로 가열될 수 있다. 이는 전기 저항의 증가, 회로를 따라 흐르는 전

류의 감소, 및 회로의 개방의 결과이다.

[0084] 컷오프 시간은 회로에 공급된 전류의 양, 조성물의 열 용량, 조성물의 소실 상수, 또는 조성물의 열시간 상수 중 어느 하나 또는 그 이상에 의존할 수 있다. 열 용량은 조성물의 구체적인 열 및 질량의 산물로 정의될 수 있다. 열 용량은 1℃의 조성물의 몸체 온도의 변화를 생성하기 위해 요구되는 열의 양이다. 소실 상수(Dissipation Constant)는, 조성물에 공급된 힘의 자가-발열로 인해 몸체 온도의 최종 변화에 대한 변화율이다. 소실 상수는 주위 온도, 디바이스 및 그것의 주변 사이의 전도 또는 대류 경로, 또는 디바이스의 형상의 하나 또는 그 이상에 의존할 수 있다. 열시간 상수(thermal time constant)는, 전력이 끊어진 이후 자가-발열된 온도 및 주위 온도 간 차이의 63.2 퍼센트를 변화시키기 위해, 조성물에 대해 요구되는 시간의 양이다. 열시간 상수는 또한 주위 온도, 디바이스 및 그것의 주변 사이의 전도 또는 대류 경로, 또는 디바이스의 형상의 하나 또는 그 이상에 의존할 수 있다.

[0085] 일실시예에서, 스위치는 본 발명의 일실시예에 따른 회로-개방 다바이스를 포함할 수 있다. 상기 스위치는 디가우싱(degaussing) 코일과 전기적으로 커뮤니케이션될 수 있다. 일실시예에서, 상기 디가우싱 코일은 캐소드 레이 튜브와 전기적으로 커뮤니케이션될 수 있으며, 캐소드 레이 튜브 내에서 생성된 마그네틱 필드를 감소시킬 수 있다. 일실시예에서, 비디오 디스플레이 유닛은 캐소드 레이 튜브, 및 스위치와 전기적으로 커뮤니케이션되는 가우싱 코일을 포함할 수 있다. 비디오 디스플레이 유닛은 텔레비젼 스크린, 컴퓨터 모니터, 또는 랩탑 스크린의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.

[0086] 일실시예에서, 스위치는 릴레이(relay) 코일과 전기적으로 커뮤니케이션될 수 있다. 상기 릴레이 코일은 하나 또는 그 이상의 회로를 개방 또는 단락시키기 위한 스위치처럼 작동할 수 있다. 릴레이는 전기 전류에 의해 작동되는 전기기계적 디바이스일 수 있다. 하나의 회로에서 흐르는 전류는 또 다른 회로를 개방 또는 단락시킬 수 있다. 릴레이는 전화 교환기, 디지털 컴퓨터, 자동화 시스템, 또는 전기 전력 시스템의 하나 또는 그 이상에서 사용될 수 있다. 전기 전력 시스템에서, 릴레이는 전력 정전에 대비하여 전기 전력 시스템을 보호하기 위해서 뿐만 아니라 전력의 발생 및 분배를 단속 및 조절하기 위해서 이용될 수 있다. 릴레이는 냉장고, 세탁기, 식기 세척기, 열 조절기, 또는 에어컨의 하나 또는 그 이상과 같은 가정용 응용분야에서 또한 사용될 수 있다.

[0087] 일실시예에서, 전기 보조 디바이스는 본 발명의 일실시예에 따른 회로 개방 디바이스를 포함할 수 있다. 전기 보조 디바이스는 전기 모터 와인딩과 전기적으로 커뮤니케이션될 수 있고, 상기 전기 보조 디바이스는 전기 모터의 작동을 보조할 수 있다. 일실시예에서, 더 많은 전류가, 제2 온도 보다는 제1 온도에서, 전기 보조 디바이스를 경유하여 전기 모터에 공급될 수 있다. 상기 제1 온도는 조성물의 트립 온도보다 대략 더 낮은 범위의 온도일 수 있다. 상기 제2 온도는 조성물의 트립 온도와 대략 같거나 더 높은 온도 범위일 수 있다. 일실시예에서, 전기 보조 디바이스는 초기에 상대적으로 많은 양의 전류가 전기 모터에 흐르도록 허용함으로써, 전기 모터가 구동되는 것을 도울 수 있으며, 그리고 특정 시간(일단 상기 전기 모터가 구동된 다음), 상기 전기 보조 디바이스는 전기 모터에 전혀 또는 상대적으로 적은 전류가 흐로도록 허용할 수 있다. 일실시예에서, 전기 보조 디바이스는 동력화된 운송 수단의 전기 모터의 작동을 보조할 수 있다.

[0088] 일실시예에서, 히팅 디바이스는 본 발명의 일실시예에 따른 물품을 포함할 수 있다. 상기 물품에서 조성물의 형상은, 상기 물품이 전류의 유입에 대응하여 많은 양의 열을 발생시킴으로써, 상기 물품을 작동 온도로 가열시킬 수 있는 것일 수 있다. 상기 작동 온도는, 회로를 통해 흐르는 전류의 양을 변화시킴으로써, 조정 또는 결정될 수 있다. 작동 전류는 작동 온도를 제공할 수 있다.

[0089] 발생된 열의 양 및 결과적인 온도는 공급된 전류의 양, 조성물의 열특징, 조성물의 부피, 물품의 표면적, 또는 주위 조건들의 하나 또는 그 이상에 의존할 수 있다. 작동 전류는 주위 조건, 조성물의 열용량, 조성물의 소실 상수, 또는 조성물의 열시간의 하나 또는 그 이상에 의해 결정될 수 있으며, 열용량, 소실 상수 및 열상수는 위에서 정의된 바와 같다.

[0090] 일실시예에서, 자가-조절 히팅 디바이스는 본 발명의 일실시예에 따른 물품을 포함할 수 있다. 자가-조절 히터에서, 상기 조성물은, 물품 온도가 작동 온도를 초과하거나 뒤떨어졌을 때, 조성물의 전기 저항은 증가 또는 감소하게 되어 결과적으로 회로를 따라 흐르는 전류의 감소 또는 증가를 야기하는 구조일 수 있다. 회로를 따라 흐르는 전류의 감소 또는 증가는 각각 물품에 대한 열발생의 증가 또는 감소에 대응될 수 있다. 열발생에 있어서의 변화는 물품 온도 변화를 가져올 수 있고, 물품을 일정 작동 온도에서 유지할 수 있게 된다.

[0091] 히팅 디바이스(자가-조절 또는 비 자가-조절)는, 자동화 히팅 응용분야, 의료용 히팅 응용분야, 산업용 히팅 응용분야, 또는 가정용 히팅 응용분야의 하나 또는 그 이상에서 사용될 수 있다. 가정용 히팅 응용분야는 에어

드라이어, 에어 컨디셔너, 물 히터, 메트/쿠션 히터, 핫 플레이트, 또는 유아용 침대 온열장치, 물수건 온열장치, 카시트 온열장치, 병 온열장치 또는 요람용 온열장치와 같은 어린이용 디바이스 히터의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다. 자동화 히팅 응용분야는, 좌석, 오일 집수통, 스티어링 휠, 도어 판넬, 팬, 창문, 또는 미러의 하나 또는 그 이상을 가열하는 것을 포함할 수 있다. 의료용 히팅 응용분야는 전기외과용 장비, 가습기, 가열된 블랭킷, 또는 컨트롤 패널의 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다.

실 시 예

[0101] 다음의 실시예들은 단지 본 발명에 따른 방법 및 일실시예를 설명하기 위한 것으로, 특허청구범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 바륨 티타네이트($BaTiO_3$)는 미국의 Ferro Electronic Materials 사로부터 입수할 수 있으며, 세라믹 충진제로 사용된다. 란탄 옥사이드(La_2O_3)(인도, SISCO Research Laboratories Pvt. Ltd. 사로부터 입수가능), 니오븀 옥사이드(Nb_2O_5)(미국, Sigma-Aldrich Inc.사로부터 입수가능), 안티몬 옥사이드(Sb_2O_3)(미국, Sigma-Aldrich Inc.사로부터 입수가능) 및 망간 디옥사이드(MnO_2)(인도, Qualigens Fine Chemicals 사로부터 입수가능)는 지칭된 도펀트이다. 미리-도핑된 $BaTiO_3$는 중국의 Shenzen AMPRON Sensitive Components, Co. Ltd,.사(예를 들어, 배치 넘버: P8D-03, X0D-04 및 X2D-05)로부터 입수 가능하다. 미리-도핑 및 소결된 $BaTiO_3$ 파우더는 중국의 Nantong Morning Sun 사로부터 입수 가능하다. 폴리비닐 알코올(PVA, 수용액 상에서 2 wt%)은 미국의 Sigma-Aldrich Inc.사로부터 입수 가능하다. 오염물질 또는 함유물 타입 및/또는 레벨은 배치에서 배치까지 및 공급처로부터 공급처까지 달라질 수 있다. 이러한 이유로, 상기 공급처, 가능하다면 배치 넘버,가 지칭되며, 그러나 만약 문맥 또는 어구상 그렇게 지칭하는 것이 아니라고 하더라도 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0102] 실시예 1

[0103] $BaTiO_3$를 세 개의 다른 공여체 도펀트(La, Sb 및 Nb-)와 도핑하는 것은 다른 도펀트 농도들과 함께, 수용체로서 망간(Mn)의 존재 또는 부존재 상태에서 수행된다. $BaTiO_3$는 또한 Sb 및 Nb와 동시에 도핑된다. La-도핑된 $BaTiO_3$ 및 Sb, Nb-도핑된 $BaTiO_3$에 대한 도핑 조성은 각각 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0104] $BaTiO_3$의 도핑은 심플 믹싱 방법 또는 바 밀링 방법에 의해 수행된다. 심플 믹싱 방법에서, 도펀트 및 $BaTiO_3$ 파우더의 측정된 함량은, 용매로서 아세톤과 함께, 막자 및 공이에서 혼합된다. 결과로 생긴 혼합된 파우더는 에어 건조된 다음, 고온에서 공기중에서 소결된다. 바 밀링 방법에서는, $BaTiO_3$ 파우더 20 g을, 도펀트 시약과 함께, 이소프로필 알코올(60 밀리리터)와 혼합한다. 생성된 혼합물은, 이트리아(yttria) 안정화된 지르코니아 밀링 배지(YSZ, 80 그램)를 이용하여, 세 개의 롤러 볼-밀링 머신에서 8 시간 동안 볼 밀링한다. 볼-밀링된 혼합물은 에어-건조된 다음 공기중에서 소결된다. 도핑된 $BaTiO_3$ 파우더 및 펠렛의 소결은 노(furnace)에서 수행된다. 도핑된 $BaTiO_3$의 펠렛은, 압력하에서 다이에서, 2 중량% PVA와 함께 제조된다. PVA는, 소결 공정동안, 도핑된 $BaTiO_3$ 펠렛을 만들기 위한 바인더로 사용된다. 파우더 및 펠렛 둘 다는, 도 3에 나타낸 소결 스케줄을 사용하여, 6 시간 동안 소결된다. 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$(샘플 1-9)는 그런 다음 폴리메릭 매트릭스 내에 분산된다.

표 1

[0105]

샘플 번호	구성 성분	La의 at.%	La_2O_3(mg)	MnO_2(mg)	$BaTiO_3$(mg)
1	$Ba_{0.998}La_{0.002}TiO_3$	0.2	27.60	0	19.96
2	$Ba_{0.997}La_{0.003}TiO_3$	0.3	41.75	0	19.96
3	$Ba_{0.996}La_{0.004}TiO_3$	0.4	56.00	0	19.93
4	$Ba_{0.9967}La_{0.003}Mn_{0.0003}TiO_3$	0.3	41.92	2.24	19.99

표 2

[0106]

샘플 번호	구성 성분	$BaTiO_3$(g)	Sb_2O_3(mg)	Nb_2O_5(mg)	MnO_2(mg)
5	$Ba_{0.997}Sb_{0.003}TiO_3$	20.01	37.47	0	0
6	$BaNb_{0.003}Ti_{0.997}O_3$	20.02	0	34.18	0
7	$Ba_{0.9967}Sb_{0.003}Mn_{0.0003}TiO_3$	20.01	37.46	0	2.23
8	$BaNb_{0.003}Mn_{0.0003}Ti_{0.9967}O_3$	20.02	0	34.18	2.23
9	$Ba_{0.997}Sb_{0.003}Nb_{0.003}Ti_{0.997}O_3$	19.96	37.46	34.09	0

[0107] 실시예 2

[0108] 샘플 1, 2 및 3은 나일론-6 매트릭스 내에 분산되어 도핑된 $BaTiO_3$와 함께 복합체를 형성한다. 용융 믹싱 전에, 나일론-6 파우더는 150℃의 오븐에서 12 시간 동안 에어 건조되며, 이는 수분-유도 붕괴를 제거하기 위한 것이다. 상기 복합체는 라보래토리-믹싱 머신(LMM)에서 용융 믹싱에 의해 제조된다. 믹싱은 약 260℃, 80 퍼센트 로터 스피드에서, 약 10 분 동안 수행된다. 용융-혼합된 혼합물은 인젝션 몰딩되어 La-도핑된 $BaTiO_3$와 함께 나일론-6 복합체를 형성하게 된다(샘플 10-12). 나일론-6 복합체에서 La-도핑된 $BaTiO_3$의 세 개의 다른 단위 조성물(샘플 10-12)에 대한 컴파운딩 공식은 표 3에 나타내었다. 폴리메릭 매트릭스에서 La-도핑된 $BaTiO_3$의 중량%는 약 80 중량% 내지 약 90 중량% 범위의 함량이다.

표 3

[0109]

샘플 번호	La의 at.%	La-$BaTiO_3$(wt%)	La- $BaTiO_3$(g)	나일론-6(g)	나일론-6(wt%)	전체(g)
10	0.2	85	3.4	0.6	15	4
11	0.3	85	3.4	0.6	15	4
12	0.4	85	3.4	0.6	15	4

[0110] 실시예 3

[0111] 두번째 전도성 충진제, 즉 카본 블랙은 0.3 at% La-도핑된 $BaTiO_3$와 함께 나일론-6 폴리메릭 매트릭스 내에 분산된다. 두 개의 다른 농도의 카본 블랙이 사용된다: 0.1 중량%(로딩된 충진제 전체를 기준으로) 및 0.2 중량%(로딩된 충진제 전체를 기준으로). 나일론-6에서 카본 블랙 및 La-도핑된 $BaTiO_3$의 랜덤 분산을 추정하면, 0.2 중량% 카본 블랙에서(로딩된 충진제 전체를 기준으로), 나일론-6에서 카본 블랙의 효과적인 로딩은 2.8 중량%에 도달하며, 이는 나일론-6에서 CB 퍼컬레이션 레벨(3 중량%)에 가까운 것이다. 상기 복합체는 라보래토리-믹싱 머신(LMM)에서 용융 믹싱에 의해 제조된다. 용융 믹싱 이전에, 나일론-6 파우더는 150℃의 오븐에서 12 시간 동안 에어 건조되며, 이는 수분-유도 붕괴를 제거하기 위한 것이다. 믹싱은 약 260℃, 80 퍼센트 로터 스피드에서, 약 10 분 동안 수행된다. 용융-혼합된 혼합물은 인젝션 몰딩되어 La-도핑된 $BaTiO_3$와 함께 나일론-6 복합체를 형성하게 된다(샘플 13 및 14). 나일론-6 복합체에서 두 개의 다른 La-도핑된 $BaTiO_3$ 및 카본 블랙 농도에 대한 컴파운딩 공식은 표 4에 나타내었다.

표 4

[0112]

샘플 번호	La의 at.%	La- $BaTiO_3$(wt%)	카본 블랙 (wt%)	나일론-6(wt%)	전체(g)
13	0.3	84.9	0.1	15	4
14	0.3	84.8	0.2	15	4

[0113] 실시예 4

[0114] 미리-도핑된 상업적으로 이용가능한 $BaTiO_3$는 나일론-6 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 매트릭스 내에 분산된다. 상업적으로 이용가능한 $BaTiO_3$의 퀴리 온도(T_c), 소결온도, 소결조건 및 저항값은 표 5에 제공하였다. 소결된 $BaTiO_3$는, 샘플 15-17을 제조하기 위해서 표 4에서 부연된, 공정 조건을 이용하여 제조된다.

표 5

[0115]

샘플 번호	Tc (C)	소결 온도(C)	소결 시간(min)	냉각율(C/h)	수축(%)	저항률(ohm.cm)
15	99-105	1350	60-90	150~220	15	~ 10
16	115-125	1350	60-90	150~250	15	~10
17	75-85	1340	60-90	180~250	15~16	~10

[0116] 샘플 15, 16 및 17은 나일론-6에 80 중량%의 농도로 분산되어, 도핑된 $BaTiO_3$와 함께 복합체를 형성한다. 샘플 15, 16 및 17은 또한 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 매트릭스에 85 중량%의 농도로 분산되어, 도핑된 $BaTiO_3$와 함께 복합체를 형성한다. 상기 복합체는 나일론-6에서 CB 퍼컬레이션 레벨(3 중량%)에 가까운 것이다. 상기 복합체는 라보래토리-믹싱 머신(LMM)에서 용융 믹싱에 의해 제조된다. 용융 믹싱 이전에, 나일론-6 파우더는 150℃ 오븐에서 12 시간 동안 에어 건조되며, 이는 수분-유도 붕괴를 제거하기 위한 것이다. 믹싱은 약 260℃, 80 퍼센트 로터 스피드에서, 약 10 분 동안 수행된다. 용융-혼합된 혼합물은 인젝션 몰딩되어, La-도핑된 $BaTiO_3$와 함께 나일론-6 복합체(샘플 18-20), 및 La-도핑된 $BaTiO_3$와 함께 PBT 복합체(샘플 21-23)를 형성하게 된다. 샘플 18-23에 대한 샘플 제조에 대한 구체적인 설명은 표 6에 나타낸다.

표 6

[0117]

샘플 번호	$BaTiO_3$ wt%	폴리머	폴리머 wt%	$BaTiO_3$의 중량(g)	폴리머의 중량(g)	전체 중량(g)
18	85	PA6	15	3.4	0.6	4
19	85	PA6	15	3.4	0.6	4
20	85	PA6	15	3.4	0.6	4
21	85	PBT	15	3.4	0.6	4
22	85	PBT	15	3.4	0.6	4
23	85	PBT	15	3.4	0.6	4

[0118] 실시예 5

[0119] 미리-도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$(샘플 24, 중국, Nantong Morning Sun 사로부터 상업적으로 입수가능)은 나일론-6에 분산되어 복합체 물질(샘플 25)을 형성한다. 샘플 24는, 공급처에서 제공된 바와 같이, 102℃의 퀴리 온도 및 0.86 옴의 상온 저항을 갖는다. 상기 복합체(샘플 25)는, 조성물 전체 중량 4 g 내에서, 85 중량%의 충진제를 이용하여, 실시예 4에서 구체적으로 설명된 실험 조건을 통해 제조된다.

[0120] 소결된 $BaTiO_3$ 펠렛 및 $BaTiO_3$가 분산된 폴리머 복합체(샘플 1-21)는, 그들의 저항의 포지티브 온도 계수(PTC) 특성에 대하여 테스트하였다. 상기 소결된 펠렛 및 복합체의 PTC 특성은 멀티미터를 이용하여 측정하였다. 인젝션-몰딩된 바의 두 개의 끝단을 극저온에서 파단시키고, 은 페인트를 샘플의 파단 표면에 전극으로 도포하였다. 몰딩된 바(2 x 0.5 x 0.3 센티미터)의 형태인 샘플 하나를 히팅 컨트롤러 및 서미스터에 연결된 히팅 플레이트 상에 위치시킨다. 은 페인트를 파단된 표면에 도포하고, 상온에서 8 시간동안 건조시켰다. 상기 샘플은, 그런 다음, 히팅 컨트롤러와 연결된 히팅 플레이트 상에 위치시킨다. 샘플의 저항 및 온도를 상온에서부터 트립 온도까지 동시에 측정하고, 동시에 온도가 매 5℃ 상승할 때마다 저항값을 측정하였다.

[0121] 도 4는, 샘플 2 및 샘플 11에 대하여, 온도 증가 함수로서 전기 저항의 플롯을 나타낸 것이다. 상온 저항(Res_{RT}), 트립 온도(T_{trip}), 최대 저항(Res_{Max}), 및 최대 저항 온도($T_{Max\ Res}$)의 수치를 측정하고, 표 7에 나타내었

다. 복합체(샘플 11) 내에서 충진제(샘플 2)의 상온 저항(133 K.ohm)은 더 높은 수치(165 M.ohm)로 바뀌지만, 충진제의 PTC 트립 온도(105℃)는 복합체(110℃)에서 변화하지 않는다.

표 7

[0122]

샘플	Res_{RT}	T_{trip} (℃)	Res_{Max}	$M_{ax\ Res}$ (℃)
2	133 K.Ohm	~110	365 K.Ohm	170
11	165 M.Ohm	~115	400 M.Ohm	165

[0123] 도 5는 샘플 5, 6 및 8에 대한 온도 증가 함수로서 전기 저항의 플롯을 나타낸다. 상온 저항(Res_{RT}), 트립 온도(T_{trip}), 최대 저항(Res_{Max}), 최대 저항 온도($T_{Max\ Res}$) 및 PTC 강도의 수치를 측정하고, 표 8에 나타내었다. Sb 및 Nb-도핑된 $BaTiO_3$ 펠렛(샘플 5 및 6)의 PTCR 행동은, Sb 및 Nb로 $BaTiO_3$를 도핑하는 것은, La-도핑된 $BaTiO_3$(샘플 2)와 비교하여, 소결된 펠렛의 상온 저항을 감소시키는 결과를 가져온다는 것을 보여준다. 예로서, $BaTiO_3$가 0.3 at% Nb(2.72 K.ohm) 및 0.3 at% Sb(12 K.ohm)으로 도핑될 때, 0.3 at% La-도핑된 $BaTiO_3$의 상온 저항(133 K.ohm)은 감소한다. 샘플 5 및 6의 PTC 트립 온도(~105℃)는 샘플 2(~110℃)와 좋은 일치를 보여주며, 반면 샘플 5 및 6의 PTC 강도는 샘플 2와 비교하여 증가한다.

[0124] 도핑 과정에서 망간의 첨가는 도핑된 $BaTiO_3$의 PTC 강도를 증가시킨다. 예로서, 0.03 at% Mn과 함께 Nb-도핑된 $BaTiO_3$(샘플 8)의 PTC 강도(115)는, Nb-도핑된 $BaTiO_3$(샘플 6)의 PTC 강도(20)와 비교하여, 증가한다.

표 8

[0125]

샘플	$Res_{RT\ (K.Ohm)}$	T_{trip} (℃)	Res_{max} (K.Ohm)	$T_{max\ res}$ (℃)	PTC 강도
5	12	105	119	195	10
6	2.72	105	53	155	20
8	19	100	2175	147	115

[0126] 도 6은 샘플 2, 11, 13 및 14에 대한 온도 증가 함수로서 전기 저항의 플롯을 나타낸 것이다. 상온 저항(Res_{RT}), 트립 온도(T_{trip}), 최대 저항(Res_{Max}), 최대 저항 온도($T_{Max\ Res}$), 및 PTC 강도의 수치는 표 9에 나타내었다. La-$BaTiO_3$ 펠렛(샘플 2)의 PTC 트립 온도는, 카본 블랙이 더 적게 로딩된(로딩된 전체 충진제를 기준으로 0.2 중량% 미만), La-$BaTiO_3$ 나일론(샘플 11) 및 La-$BaTiO_3$ 카본 블랙 나일론(샘플 13) 복합체에서 변하지 않는다. 더 높은 로딩 수준에서 카본 블랙의 퍼컬레이션 제한에 도달하고, PTC 영향은 없는 것으로 관찰된다(샘플 14). 퍼컬레이션 로딩 이하의 카본 블랙의 첨가는 또한, 상온 저항을 낮춤으로써, PTC 강도를 증가시킨다.

표 9

[0127]

샘플 번호	Res_{RT}	T_{trip} (℃)	PTC 강도
2	133 KOhm	110-115	2.7
11	165 MOhm	115-120	2.7
13	48 MOhm	110-115	8
14	20 MOhm	no PTC	no PTC

[0128] 도 8은 상업적으로 이용가능한 미리-도핑된 $BaTiO_3$(샘플 15-17)에 대한 온도 증가 함수로서 전기 저항의 플롯을 나타낸 것이다. 도 8은 미리-도핑된 $BaTiO_3$(샘플 18 및 19)와의 나일론-6 복합체에 대한 온도 증가 함수로서 전기 저항의 플롯을 보여준다. 도 9는 미리-도핑된 $BaTiO_3$(샘플 21-23)와의 PBT 복합체에 대한 온도 증가 함수로서 전기 저항의 플롯을 보여준다. 나일론-6(도 7) 및 PBT(도 8)과의 복합체의 트립 온도는 니트(neat) 충진제의 그것과 대체적으로 동일하다.

[0129] 상온 저항(Res_{RT}), 트립 온도(T_{trip}), 최대 저항(Res_{Max}), 최대 저항 온도($T_{Max\ Res}$), 및 PTC 강도의 수치는 표 9에

나타내었다. La-$BaTiO_3$ 펠렛(샘플 2)의 PTC 트립 온도는, 카본 블랙이 더 적게 로딩된(로딩된 전체 충진제를 기준으로 0.2 중량% 미만), La-$BaTiO_3$ 나일론(샘플 11) 및 La-$BaTiO_3$ 카본 블랙 나일론(샘플 13) 복합체에서 변하지 않는다. 더 높은 로딩 수준에서 카본 블랙의 퍼컬레이션 제한에 도달하고, PTC 영향은 없는 것으로 관찰된다(샘플 14). 퍼컬레이션 로딩 이하의 카본 블랙의 첨가는 또한, 상온 저항을 낮춤으로써, PTC 강도를 증가시킨다.

[0130] 샘플 25에 대한 상온 저항(Res_{RT}), 트립 온도(T_{trip}), 최대 저항(Res_{Max}), 최대 저항 온도($T_{Max\ Res}$), 및 PTC 강도의 수치는 표 10에 나타내었다. 나일론-6에서 $BaTiO_3$의 PTC 트립 온도는 니트 충진제의 그것과 동일하나, 상기 복합체에 대한 Res_{RT}는 상당히 증가한다.

표 10

[0131]

샘플	Res_{RT}	T_{trip} (℃)	Res_{max} (K.Ohm)	$T_{max\ res}$ (℃)
26	35 MOhms	~ 102	92 MOhms	120

[0132] 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$(샘플 1-9, 15-27 및 24, 실시예 1에 설명된 공정에 따라 미리-도핑된 또는 도핑된 샘플)은, 실시예 4에서 설명된 공정에 따라, 유기, 열가소성, 무정질, 폴리카보네이트 매트릭스에 분산된다. 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$는 도펀트로서 La, Sb, 및 Nb, 그리고 일부 샘플에서 수용체로 사용된 Mn을 포함한다. Sb 및 Nb와 같은, 도펀트들의 조합은 일부 실시예에서 사용된다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 범위에서 달라진다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 50 중량% 내지 약 90 중량% 범위에서 달라진다. 도핑된 $BaTiO_3$ 충진제와 함께 폴리카보네이트 매트릭스는 PTCR 특성을 나타내고, 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도에 관련된 트립 온도를 갖는다.

[0133] 실시예 7

[0134] 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$(샘플 1-9, 15-27 및 24, 실시예 1에 설명된 공정에 따라 미리-도핑된 또는 도핑된 샘플)은, 실시예 4에서 설명된 공정에 따라, 유기, 열가소성, 결정형 고-밀도 폴리에틸렌(HDPE) 매트릭스에 분산된다. 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$는 도펀트로서 La, Sb, 및 Nb, 그리고 일부 샘플에서 수용체로 사용된 Mn을 포함한다. Sb 및 Nb와 같은, 도펀트들의 조합은 일부 실시예에서 사용된다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 범위에서 달라진다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 50 중량% 내지 약 90 중량% 범위에서 달라진다. 도핑된 $BaTiO_3$ 충진제와 함께 HDPE 매트릭스는 PTCR 특성을 나타내고, 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도에 관련된 트립 온도를 갖는다.

[0135] 실시예 8

[0136] 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$(샘플 1-9, 15-27 및 24, 실시예 1에 설명된 공정에 따라 미리-도핑된 또는 도핑된 샘플)은, 실시예 4에서 설명된 공정에 따라, 유기, 열경화성, 무정질 폴리우레탄 매트릭스에 분산된다. 폴리우레탄 매트릭스의 경화 온도는 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도보다 크다. 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$는 도펀트로서 La, Sb, 및 Nb, 그리고 일부 샘플에서 수용체로 사용된 Mn을 포함한다. Sb 및 Nb와 같은, 도펀트들의 조합은 일부 실시예에서 사용된다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 범위에서 달라진다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 50 중량% 내지 약 90 중량% 범위에서 달라진다. 도핑된 $BaTiO_3$ 충진제와 함께 폴리우레탄 매트릭스는 PTCR 특성을 나타내고, 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도에 관련된 트립 온도를 갖는다.

[0137] 실시예 10

[0138] 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$(샘플 1-9, 15-27 및 24, 실시예 1에 설명된 공정에 따라 미리-도핑된 또는 도핑된 샘플)은, 실시예 4에서 설명된 공정에 따라, 무기, 열경화성, 무정질 에폭시-기능화된 폴리실록산 매트릭스에 분산된다. 에폭시-기능화된 폴리실록산 매트릭스의 퀴리 온도는 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도보다 크다. 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$는 도펀트로서 La, Sb, 및 Nb, 그리고 일부 샘플에서 수용체로 사용된 Mn을 포함한다. Sb 및 Nb와 같은, 도펀트들의 조합은 일부 실시예에서 사용된다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 범위에서 달라진다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 50 중량% 내지 약 90 중량% 범위에서 달라진다. 도핑된 $BaTiO_3$ 충진제와 함께 에폭시-기능화된 폴리실록산 매트릭스는 PTCR 특성을 나타내고, 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도에 관련된 트립 온도를 갖는다.

[0139] 실시예 11

[0140] 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$(샘플 1-9, 15-27 및 24, 실시예 1에 설명된 공정에 따라 미리-도핑된 또는 도핑된 샘플)은, 실시예 4에서 설명된 공정에 따라, 무기, 열가소성, 무정질 폴리실록산 매트릭스에 분산된다. 폴리실록산 매트릭스의 경화 온도는 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도보다 크다. 도핑된 그리고 소결된 $BaTiO_3$는 도펀트로서 La, Sb, 및 Nb, 그리고 일부 샘플에서 수용체로 사용된 Mn을 포함한다. Sb 및 Nb와 같은, 도펀트들의 조합은 일부 실시예에서 사용된다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 범위에서 달라진다. 일실시예에서, 폴리메릭 매트릭스 내의 충진제의 함량은 약 50 중량% 내지 약 90 중량% 범위에서 달라진다. 도핑된 $BaTiO_3$ 충진제와 함께 폴리실록산 매트릭스는 PTCR 특성을 나타내고, 도핑된 $BaTiO_3$의 퀴리 온도에 관련된 트립 온도를 갖는다.

[0141] 본 명세서의 상세한 설명 또는 청구항에서 화학 명칭 또는 화학식으로 나타낸, 또는 단수 또는 복수로 나타낸, 반응물 및 구성요소는, 화학 명칭 또는 화학적 타입으로 나타낸 또 다른 물질(예, 다른 반응물 또는 용매)과 반응하기 전 상태인 경우와 동일시될 수 있다. 생성 혼합물, 용액 또는 반응배지에서 일어나는, 예비적인 및/또는 변화되는 화학적 변화, 변형 또는 반응은, 존재한다면, 중간체 및 마스터 배치 등으로 확인될 수 있으며, 반응 생성물 또는 최종 물질의 효용과는 다른 효용을 가질 수 있다. 다른 수반되는 변화, 변형 또는 반응은, 본 명세서에 따라서 언급된 조건 하에서, 구체적인 반응물 및/또는 구성요소들과 함께 일어나는 결과일 수 있다. 이러한 다른 수반되는 변화, 변형 또는 반응에서, 함께 나타나는 반응물, 성분, 또는 구성요소는 반응 생성물 또는 최종 물질을 확인 또는 지칭할 수 있다.

[0142] 앞서 언급된 실시예들은 본 발명의 일부 특징들을 설명하기 위한 것이다. 첨부된 청구범위는 고려할 수 있는 만큼 넓게 본 발명을 청구하기 위한 것이고, 여기에 나타낸 예들은 다방면의 모든 가능한 실시예들로부터 선택된 실시예들에 대한 설명이다. 따라서, 사용된 예들의 선택에 의해서 본 발명의 특징을 설명하는 것으로 첨부된 청구범위를 제한하지 않는 것이 출원인의 의도에 부합하는 것이다. 청구범위에서 사용된 바와 같이, “포함하는(comprise)” 는 단어 및 그것의 문법적 변형은 또한 논리적으로, 예를 들어, 그것에 제한되는 것은 아니며, “본질적으로 구성하는” 및 “구성하는”과 같은, 다양하고 다른 범위의 문구들을 이루고 포함한다. 필요한 곳에서, 범위가 제공되고, 그러한 범위는 그 사이의 모든 하위-범위를 포괄한다. 아직 공지되지는 않았더라도, 이러한 범위 내에서 다양한 변형이 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 당업자에 의해 이루어질 수 있으며, 첨부된 청구범위는 이러한 변형을 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 언어의 부정확성의 이유로 현재는 고려되지 않지만, 과학 및 기술의 발전으로 인해 가능한 등가물 및 치환체가 만들어질 수 있으며; 이러한 변형도 첨부된 청구범위에 포함되는 것으로 보아야 한다.

도면의 간단한 설명

[0092] 도 1은 온도 증가 함수로서 충진제의 전기 저항성을 나타낸 플롯이다;

[0093] 도 2는 온도 증가 함수로서 조성물의 전기 저항성을 나타낸 플롯이다;

[0094] 도 3은 도프된 바륨 티타네이트 충진제에 대한 소결 프로파일이다;

[0095] 도 4는 온도 함수로서 전기 저항성을 나타낸 플롯이다;

[0096] 도 5는 온도 함수로서 전기 저항성을 나타낸 플롯이다;

[0097] 도 6은 온도 함수로서 전기 저항성을 나타낸 플롯이다;

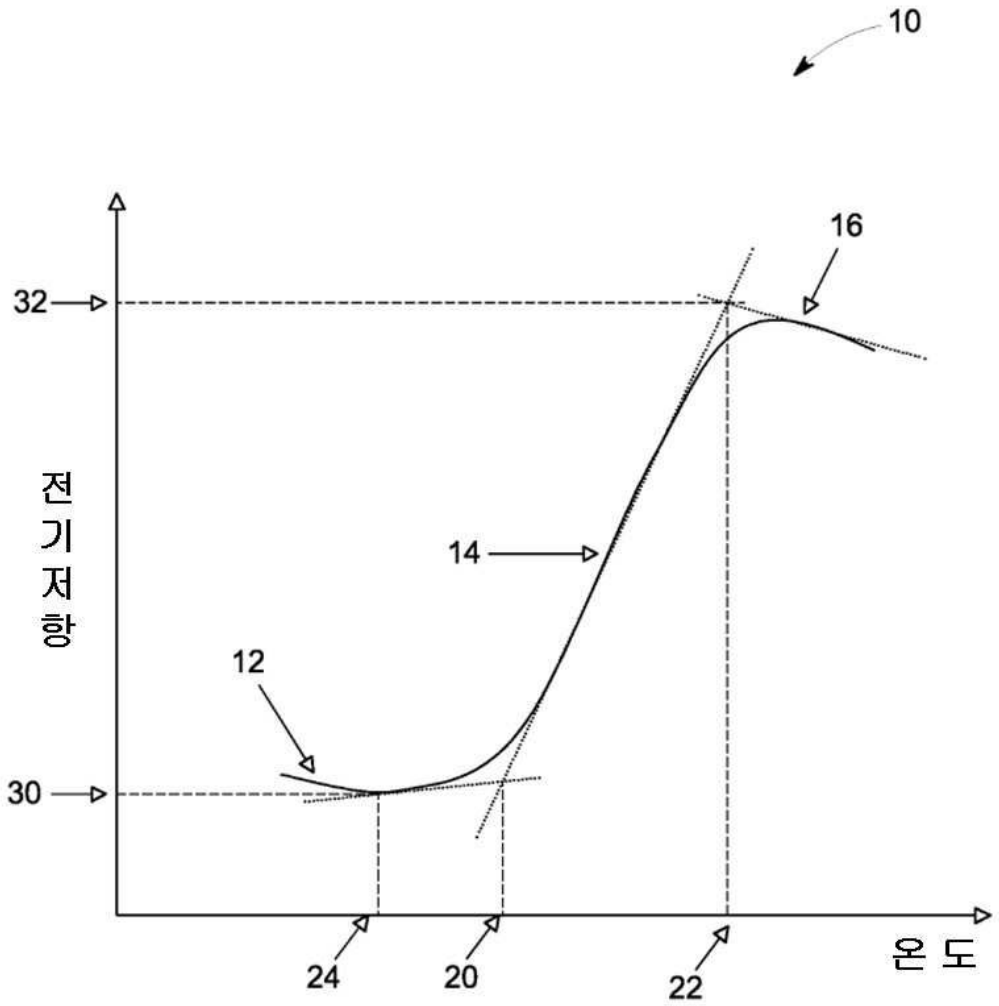
[0098] 도 7은 온도 함수로서 전기 저항성을 나타낸 플롯이다;

[0099] 도 8은 온도 함수로서 전기 저항성을 나타낸 플롯이다;

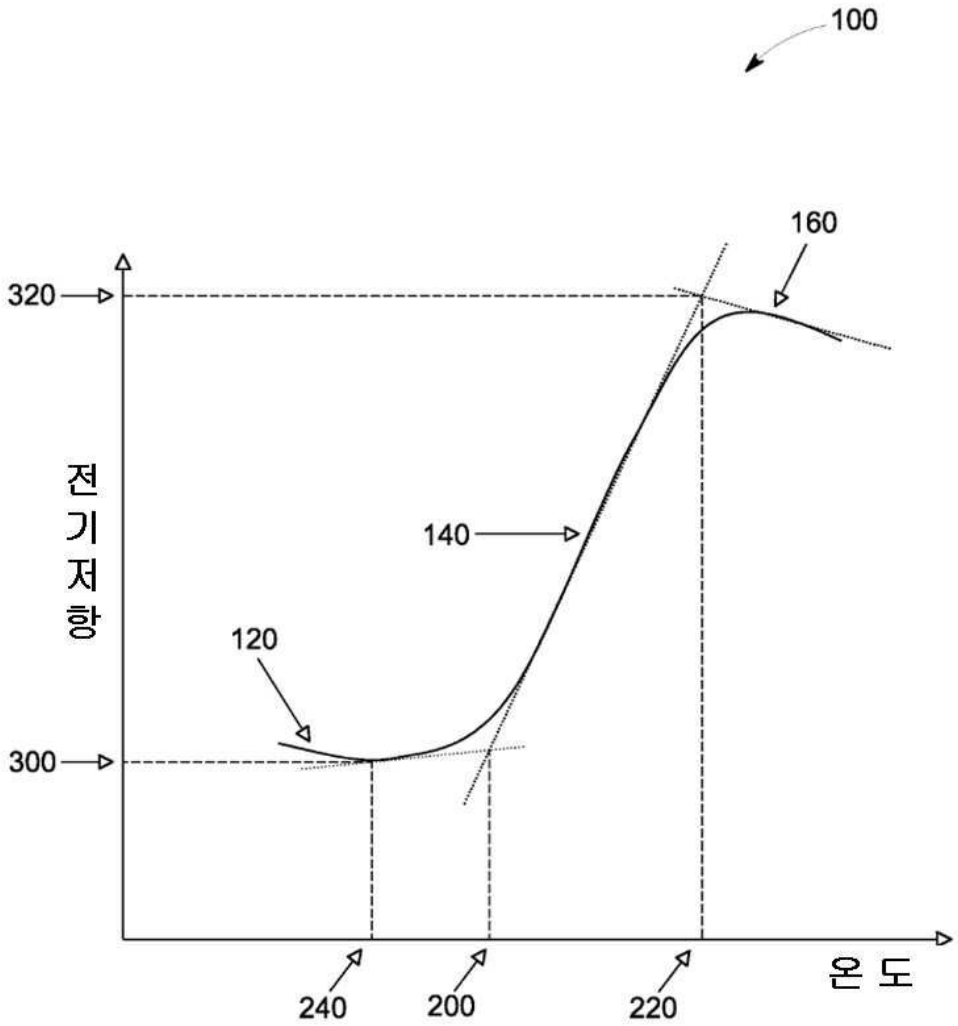
[0100] 도 9는 온도 함수로써 전기 저항성을 나타낸 플롯이다.

도면

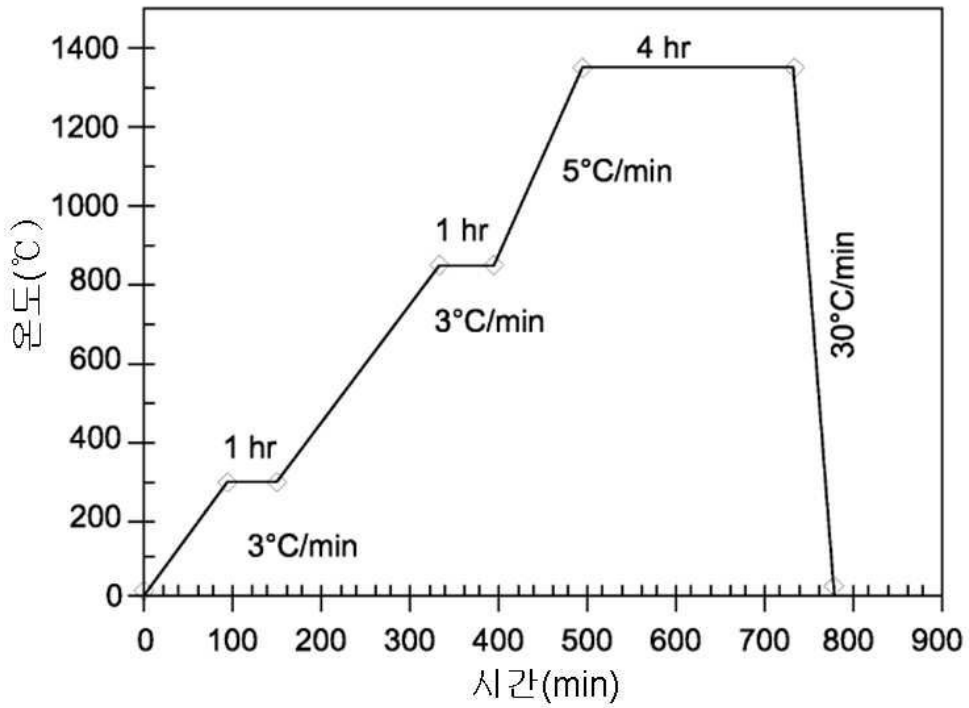
도면1



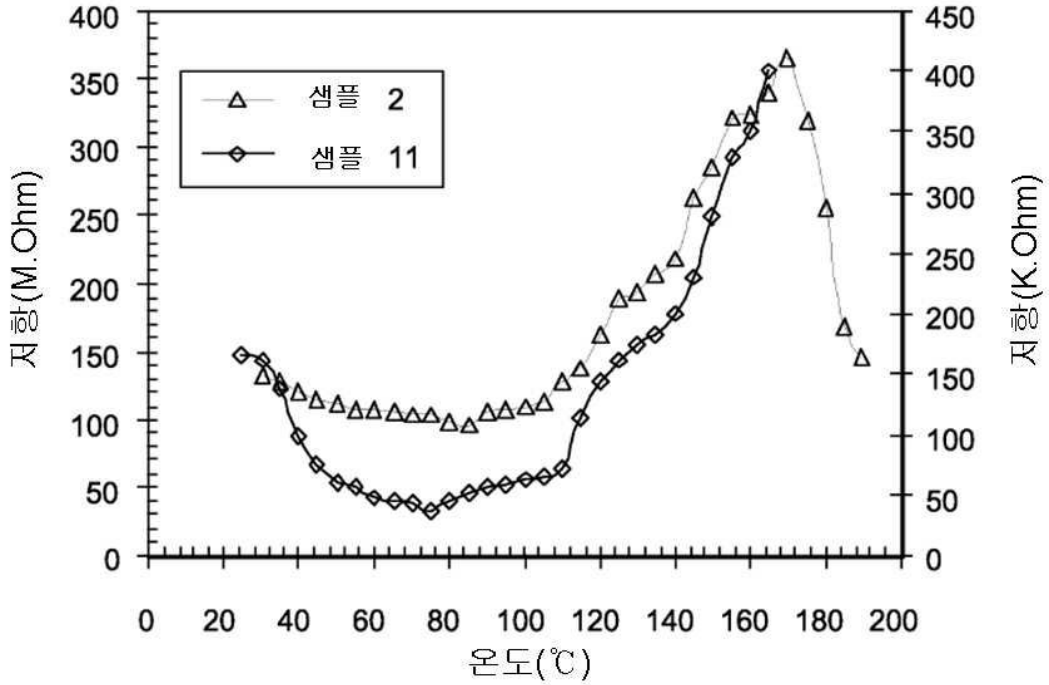
도면2



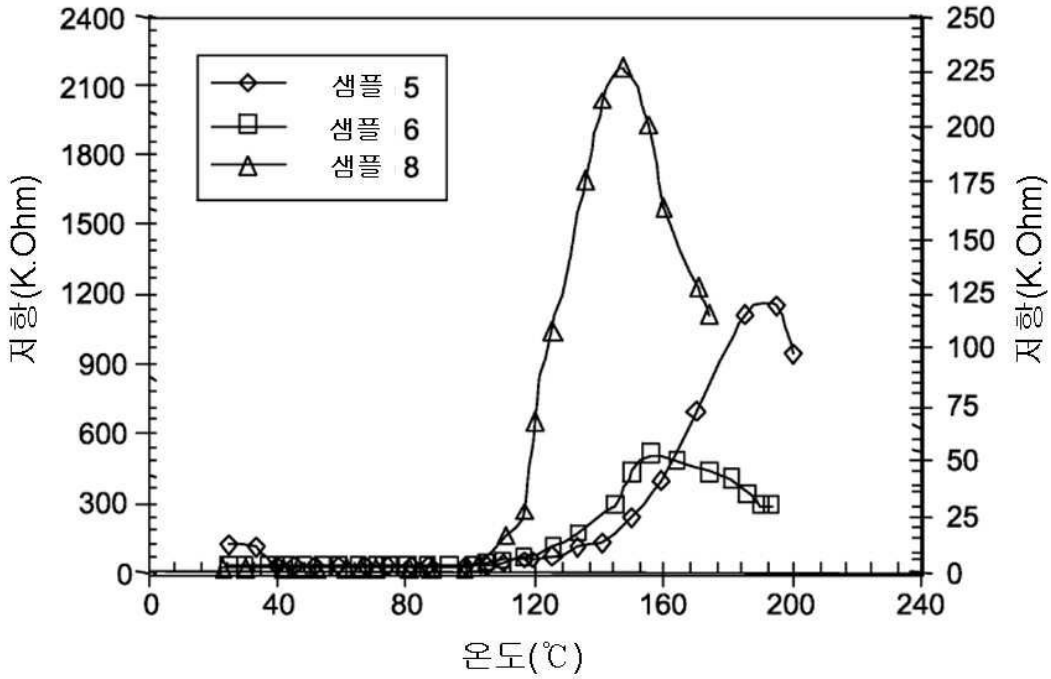
도면3


1400
1200
1000
800
600
400
200
0
온도(℃)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
시간(min)
1 hr
3°C/min
1 hr
3°C/min
4 hr
5°C/min
30°C/min

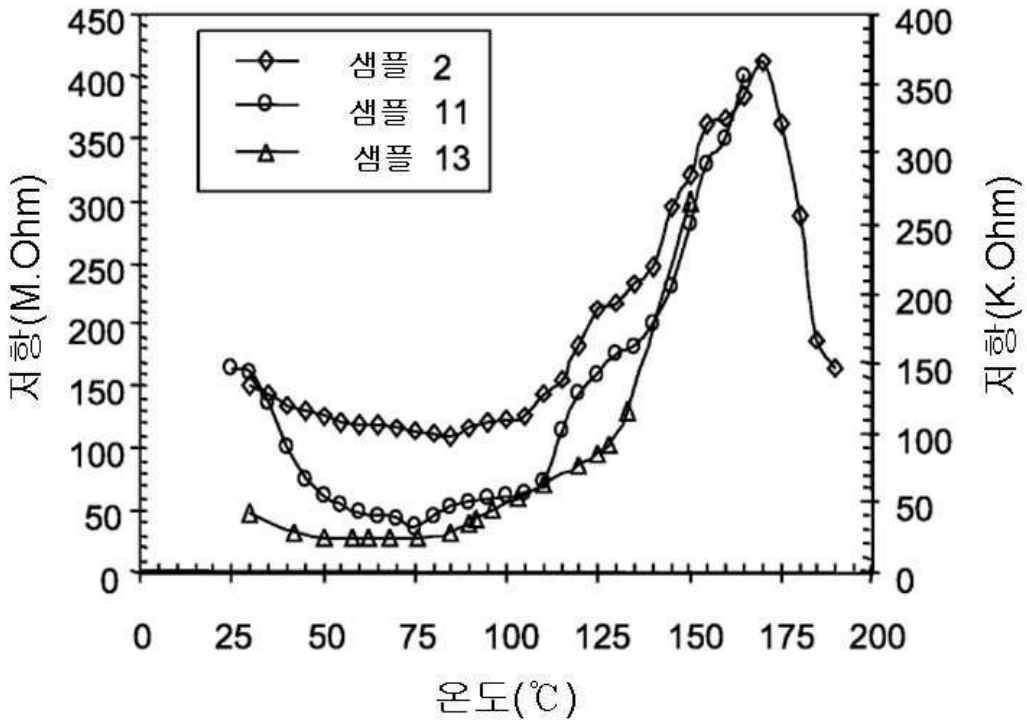
도면4


400
350
300
250
200
150
100
50
0
저항(M.Ohm)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
저항(K.Ohm)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
온도(℃)
샘플 2
샘플 11

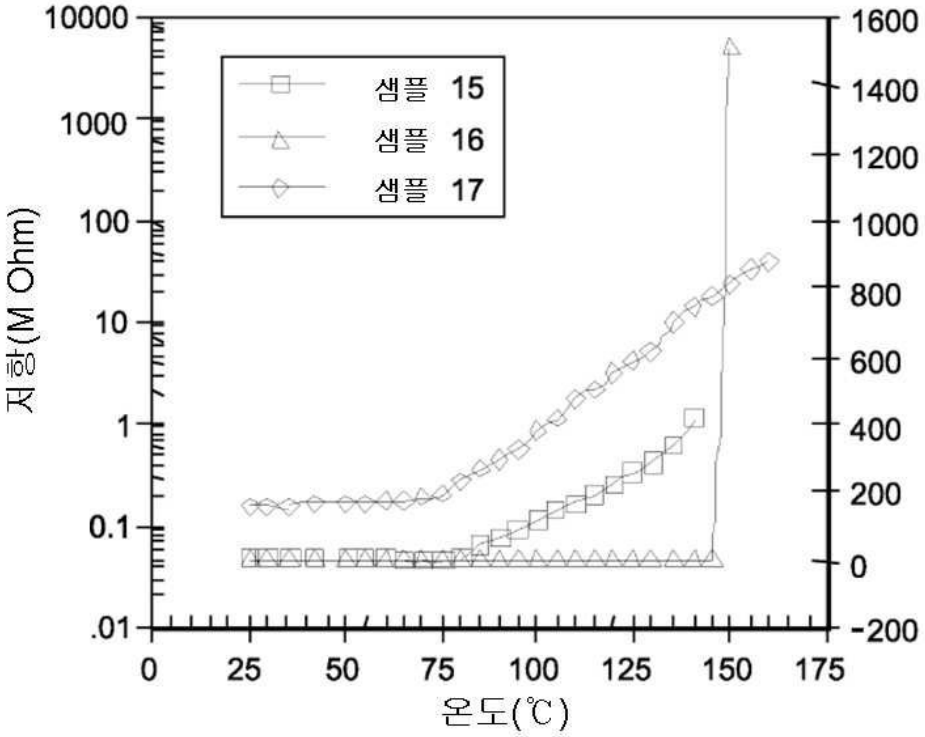
도면5


샘플 5
샘플 6
샘플 8
저항(K.Ohm)
저항(K.Ohm)
온도(℃)
2400
2100
1800
1500
1200
900
600
300
0
250
225
200
175
150
125
100
75
50
25
0
0
40
80
120
160
200
240

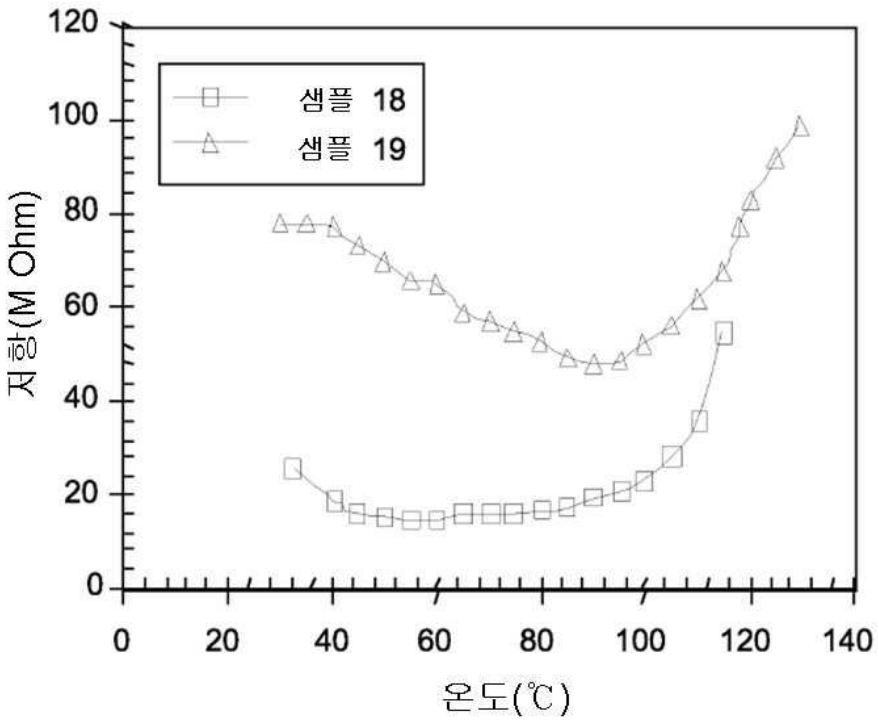
도면6


샘플 2
샘플 11
샘플 13
저항(M.Ohm)
저항(K.Ohm)
온도(℃)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
25
50
75
100
125
150
175
200

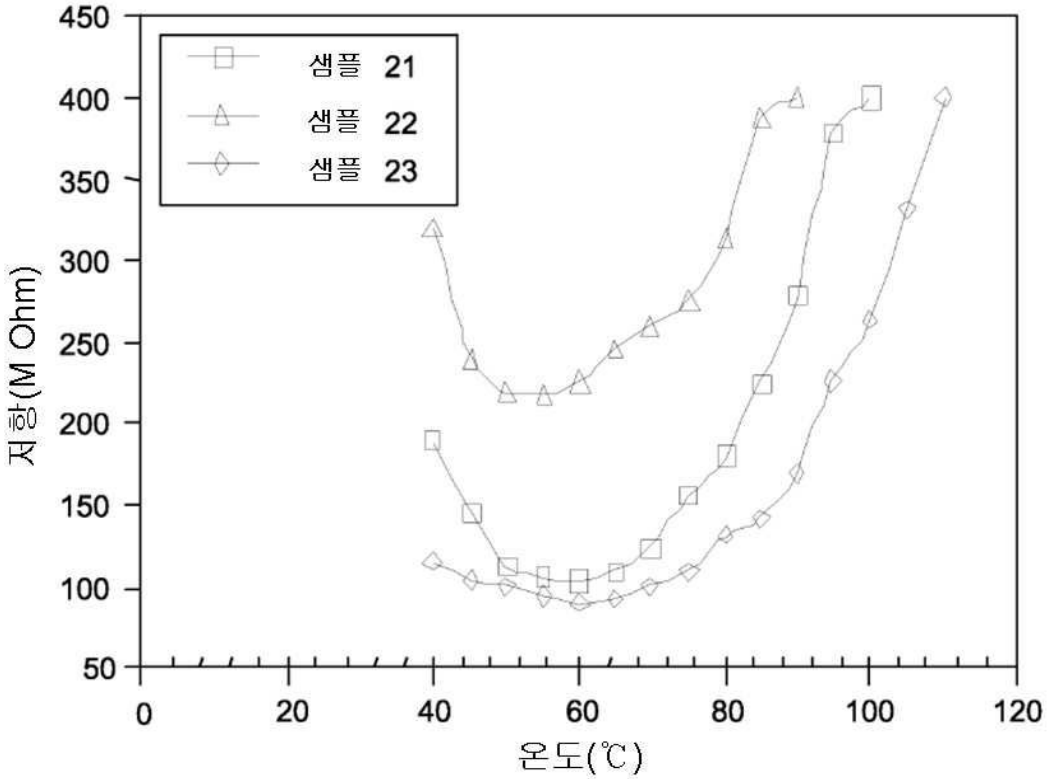
도면7


10000
1000
100
10
1
0.1
.01
저항(M Ohm)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
0
25
50
75
100
125
150
175
온도(℃)
샘플 15
샘플 16
샘플 17

도면8


120
100
80
60
40
20
0
저항(M Ohm)
0
20
40
60
80
100
120
140
온도(℃)
샘플 18
샘플 19

도면9


샘플 21
샘플 22
샘플 23
저항(M Ohm)
온도(℃)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
20
40
60
80
100
120