

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3813611号

(P3813611)

(45) 発行日 平成18年8月23日(2006.8.23)

(24) 登録日 平成18年6月9日(2006.6.9)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 B 1/20 (2006.01)	H O 1 B 1/20 Z
C O 8 K 3/04 (2006.01)	C O 8 K 3/04
C O 8 K 5/14 (2006.01)	C O 8 K 5/14
C O 8 L 23/06 (2006.01)	C O 8 L 23/06
C O 8 L 23/08 (2006.01)	C O 8 L 23/08

請求項の数 13 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-522949 (P2003-522949)	(73) 特許権者	502297933
(86) (22) 出願日	平成14年4月25日(2002.4.25)		エルジー ケーブル リミテッド
(65) 公表番号	特表2005-501376 (P2005-501376A)		L G C a b l e L t d .
(43) 公表日	平成17年1月13日(2005.1.13)		大韓民国 135-090 ソウル, ガ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2002/000762		ンナムグ, サムスンードン アセム タ
(87) 国際公開番号	W02003/019578		ワー 15919-20F
(87) 国際公開日	平成15年3月6日(2003.3.6)	(74) 代理人	100081994
審査請求日	平成16年2月24日(2004.2.24)		弁理士 鈴木 俊一郎
(31) 優先権主張番号	2001/51568	(74) 代理人	100103218
(32) 優先日	平成13年8月25日(2001.8.25)		弁理士 牧村 浩次
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(74) 代理人	100115392
			弁理士 八本 佳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P T C特性を有する導電性重合体、この重合体のP T C特性を制御する方法およびこの重合体を用いた電子デバイス

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機重合体に導電性粒子を分散させることにより P T C 特性を具現する有機 P T C (Positive Temperature Coefficient) 複合体であって、

前記導電性複合体は、

架橋反応のために用いられる過酸化剤を、前記有機重合体 100 重量%に対して 0.2 ~ 0.5 重量%の量で含有し、

前記有機重合体は、

(1) 高密度ポリエチレン(H D P E)を 30 ~ 40 重量%、低密度ポリエチレン(L D P E)を 20 ~ 40 重量%、エチレン-アクリル酸共重合体(E A A)またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)を 10 ~ 30 重量%の量で含むポリオレフィン成分と、

(2) 前記ポリオレフィン成分に 20 ~ 30 重量%の量で添加される、無水マレイン酸をグラフトした、高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンと、

からなり、

前記無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレンの添加量を適切に調節することによりスイッチング温度とトリップ時間(trip time)を制御可能な有機 P T C 複合体。

## 【請求項 2】

前記導電性粒子は、前記有機重合体 100 重量%中に 60 ~ 120 重量%の量で分散されていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機 P T C 複合体。

## 【請求項 3】

前記有機重合体の重量に対して 0.2 ~ 0.5 重量%の量の酸化防止剤をさらに含むことを特徴とする請求項 2 に記載の有機 P T C 複合体。

【請求項 4】

前記有機 P T C 複合体は、常温で 0.8 ~ 2.0 -cm の抵抗率を有することを特徴とする請求項 2 に記載の有機 P T C 複合体。

【請求項 5】

前記有機 P T C 複合体は、常温で 0.8 ~ 2.0 -cm の抵抗率を有することを特徴とする請求項 3 に記載の有機 P T C 複合体。

【請求項 6】

高密度ポリエチレン(H D P E)を 30 ~ 40 重量%、低密度ポリエチレン(L D P E)を 20 ~ 40 重量%、エチレン-アクリル酸共重合体(E A A)またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)を 10 ~ 30 重量%の量で含むポリオレフィン成分に、カーボンブラックのような導電性粒子を分散させ、次いで過酸化物架橋剤でポリオレフィン成分を架橋して得られた有機 P T C 複合体の P T C 特性の制御方法であって、 10

前記制御方法において、前記ポリオレフィン成分に無水マレイン酸をグラフトした、高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンを 20 ~ 30 重量%の量で添加することにより、スイッチング温度(T s)とトリップ時間とを制御することが可能な、有機 P T C 複合体の P T C 特性を制御する方法。

【請求項 7】

前記無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの添加量が増加するにしたがって、 20  
スイッチング温度は減少し、トリップ時間は増加することを特徴とする請求項 6 に記載の有機 P T C 複合体の P T C 特性を制御する方法。

【請求項 8】

以下の(1)および(2)から構成される電子デバイス；

(1) (a) 高密度ポリエチレン(H D P E)を 30 ~ 40 重量%、低密度ポリエチレン(L D P E)を 20 ~ 40 重量%、エチレン-アクリル酸共重合体(E A A)またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)を 10 ~ 30 重量%の量で含むポリオレフィン成分に、無水マレイン酸をグラフトした高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンを 20 ~ 30 重量%の量で添加されてなる有機重合体と、

(b) 前記有機重合体 100 重量%中に 60 ~ 120 重量%の量で分散された導 30  
電性粒子と、

(c) 架橋反応のために前記有機重合体 100 重量%中に 0.2 ~ 0.5 重量%の量で添加された過酸化物架橋剤と、

を含んでなる P T C 素子、

(2) 各々電源に連結可能で、連結された場合、電流が前記 P T C 素子を介して流れるようにする二つの電極。

【請求項 9】

前記電子デバイスに対して 1000 回の連続的なサイクル試験にて電流-時間特性を測定したとき、トリップ時間を、デバイスの抵抗が 10 になり、印加される過負荷電流が 5 A になったときとした場合に、全ての試験において、 $R_1/R_0$  (ここで、測定後の抵抗を  $R_1$  とし、測定前の抵抗を  $R_0$  とする)の比が 1.0 ~ 1.5 であることを特徴とする請求項 8 に記載の電子デバイス。 40

【請求項 10】

電流-時間特性実験において、前記電子デバイスがトリップされた状態で、10 時間経過した後の  $R_1/R_0$  の比が 1.0 ~ 2.5 であることを特徴とする請求項 9 に記載の電子デバイス。

【請求項 11】

前記電子デバイスに対して 10 回の連続的なサイクル試験にて温度-抵抗特性を測定すると、全ての試験において、 $R_2/R_0$  (ここで、測定後の抵抗を  $R_2$  にし、測定前の抵抗を  $R_0$  にする)の比が 1.0 ~ 2.0 であることを特徴とする請求項 8 に記載の電子デバイ 50

ス。

【請求項 1 2】

最大抵抗値と常温抵抗値との割合が  $10^6$  以上である場合にも、全ての試験において、 $R2/R0$  の比が  $1.0 \sim 2.0$  であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 1 3】

温度-抵抗特性実験において、 $140$  以上で、 $R3/R0$  (ここで、 $R3$  はピーク値抵抗、 $R0$  は初期化抵抗) の比が  $10^5$  以上であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、PTC (Positive Temperature Coefficient) 複合体およびこのような複合体を有する電子デバイスに関するものである。特に、本発明は、導電性重合体内に、無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレンを添加して PTC 複合体を作製することにより、スイッチング温度とトリップ時間とを容易に調節できる PTC 複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

PTC 特性とは、温度上昇に従って比較的狭い温度領域で電気抵抗が急増する性質を言う。PTC 複合体は、前記の PTC 特性を有し、一般にヒーター、ポジティブ特性サーミスタ、点火センサー、バッテリーなどの回路が短絡する場合、回路の電流を制限する回路保護素子などとして用いられる。この回路保護素子は、短絡の原因が除去されると回路を復帰させる。

20

【0003】

また、別の PTC 複合体の使用例としては、本複合体に二つ以上の電極を電気的に接続させた PTC 素子がある。このような PTC 素子は、前記のように自己温度制御作用を発揮し、過電流や過熱を防ぐ素子として用いられる。

【0004】

PTC 素子を使用する場合の過電流防止メカニズムを下記に記載する。PTC 複合体の常温時の抵抗率は充分低いため、通常、回路に電流が流れる。しかし、短絡事故などにより回路に多い電流が流れると、この電流により PTC 素子にジュール (Joule) 熱が生じ、PTC 特性により PTC 素子の温度が上昇するにつれ、抵抗率が上昇するため。この抵抗により、PTC 素子を通じて流れる電流をブロックし、回路を保護する。これを一般に、限界電流性能という。

30

【0005】

このような PTC 素子、または PTC 複合体としては、高電圧下でも繰り返して使用できる限界電流性能を有する必要がある。また、PTC 素子において初期抵抗率を充分低下させるとともに、有効な PTC 特性を付与することが限界電流性能を向上させることになる。

【0006】

40

PTC 複合体として各種物質が開発されている。この中の一つとして  $BaTiO_3$  に 1 価または 3 価の金属酸化物を添加して得られる PTC 複合体が従来から知られている。しかし、この複合体は、PTC 特性が発現した直後に NTC (Negative Temperature Coefficient) 特性が発現するため、1 msec 以下で電流が流れる問題点がある。

【0007】

従って、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはエチレン-アクリル酸共重合体などの有機重合体にカーボンブラック、炭素繊維、黒鉛または金属粒子などの導電性粒子を分散させる技術が開発されている。このような PTC 複合体は、一般に有機重合体として使用される一つ以上の樹脂に、必要量の導電性粒子を添加し、混練することにより製造する。

【0008】

50

このような P T C 特性を用いた関連技術としては、例えば米国特許第 3 2 4 3 7 5 3 号、第 3 8 2 3 2 1 7 号、第 3 9 5 0 6 0 4 号、第 4 1 8 8 2 7 6 号、第 4 2 7 2 4 7 1 号、第 4 4 1 4 3 0 1 号、第 4 4 2 5 3 9 7 号、第 4 4 2 6 3 3 9 号、第 4 4 2 7 8 7 7 号、第 4 4 2 9 2 1 6 号、第 4 4 4 2 1 3 9 号などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

さらに、韓国公開特許公報第 9 9 - 6 3 8 7 2 号には、変性ポリオレフィンに導電性微粒子充填剤をグラフトさせて得られた P T C 複合体が開示されている。この P T C 複合体は、柔らかい表面を持つ金属電極に対して優れた付着性を示し、サイクル(即ち、低抵抗状態から高抵抗状態に変化させ、それから復帰させる)を繰り返した後、実質的に初期値またはより低い値の抵抗に回復し、トリップされた状態の期間が延長される。

10

【 0 0 1 0 】

しかし、このような従来の技術の何れも、結晶性重合体の混合物に、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンを含有させてスイッチング温度とトリップ時間とを制御する技術は開示されていない。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明者は、H D P E (高密度ポリエチレン)と、L D P E (低密度ポリエチレン)と、E E A (エチレン-エチルアクリレート共重合体)と、E A A (エチレン-アクリル酸共重合体)または E V A (エチレン-酢酸ビニル共重合体)との混合物に、無水マレイン酸をグラフトした L D P E または H D P E を添加することにより、P T C 複合体のスイッチング温度およびトリップ時間を制御することが可能であることを見出した。

20

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、スイッチング温度とトリップ時間とを容易に調節できる P T C 複合体およびこの複合体の P T C 特性を調節する方法を提供することである。

【 0 0 1 3 】

本発明の他の目的は、導電性ポリマーを、過酸化剤架橋剤を用いて架橋反応させることにより、熱安定性と導電性に優れた P T C 複合体を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

このような目的を達成するため、本発明の P T C 複合体は、高密度ポリエチレン(H D P E)を 3 0 ~ 4 0 重量%、低密度ポリエチレン(L D P E)を 2 0 ~ 4 0 重量%、エチレン-アクリル酸共重合体(E A A)またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)を 1 0 ~ 3 0 重量%の量で含むポリオレフィン成分に、無水マレイン酸をグラフトした、高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンを 2 0 ~ 3 0 重量%の量で添加されてなる有機重合体と、前記有機重合体 1 0 0 重量%中に 6 0 ~ 1 2 0 重量%の量で分散された導電性粒子と、架橋反応のために前記有機重合体 1 0 0 重量%に対して 0 . 2 ~ 0 . 5 重量%の量で添加された過酸化剤架橋剤と、を含んでなる。

30

【 0 0 1 5 】

従って、前記無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレンの添加量を好適に調節することにより、スイッチング温度とトリップ時間(trip time)を制御することが可能になる。

40

【 0 0 1 6 】

本発明の他の態様としては、P T C 特性を制御する方法を提供することにある。その方法は、高密度ポリエチレン(H D P E)を 3 0 ~ 4 0 重量%、低密度ポリエチレン(L D P E)を 2 0 ~ 4 0 重量%、エチレン-アクリル酸共重合体(E A A)またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)を 1 0 ~ 3 0 重量%の量で含むポリオレフィン成分に、カーボンブラックのような導電性粒子を分散させ、次いで過酸化剤架橋剤で架橋反応させた有機 P T C 複合体において、前記ポリオレフィン成分に、無水マレイン酸をグラフトした、高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンを 2 0 ~ 3 0 重量%の量で含有させることにより、スイッチング温度(T s)とトリップ時間を制御する方法である。

50

## 【0017】

この時、導電性有機重合体に添加される、無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレンの含量が増加すると、スイッチング温度とトリップ時間は低下する。

## 【0018】

本発明のさらに他の態様としては、電子デバイスを提供することにある。この電子デバイスは、高密度ポリエチレン(HDPE)を30～40重量%、低密度ポリエチレン(LDPE)を20～40重量%、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)を10～30重量%の量で含むポリオレフィン成分に、無水マレイン酸をグラフトした高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンを20～30重量%の量で添加してなる有機重合体と、前記有機重合体100重量%中に60～120重量%の量で分散された導電性粒子と、架橋反応のために前記有機重合体100重量%に対して0.2～0.5重量%の量で添加された過氧化物架橋剤とを含んでなるPTC素子と、各々電源に連結可能で、連結された時、電流が前記PTC素子を介して流れるようにする二つの電極とから構成されている。

10

## 【0019】

本発明は、常温で0.8～2.0-cmの抵抗率を有し、温度-抵抗特性と電流-時間特性とに優れ、温度上昇と下降とが繰り返された後でも、抵抗が初期状態に維持される有機PTC複合体を提供する。

## 【0020】

具体的に、本発明の有機PTC複合体は、HDPE、LDPE、EEA(エチレン-アクリル酸エチル共重合体)、EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)、EAA(エチレン-アクリル酸共重合体)などからなる有機重合体に、無水マレイン酸をグラフトしたLDPE(またはHDPE)、およびカーボンブラックのような導電性微粒子充填剤を添加し、架橋剤を用いて混合物を架橋させて得られる。また、本発明のPTC複合体には、酸化防止剤、不活性充填剤、安定剤、分散剤などの他の添加剤がさらに含まれていてもよい。

20

## 【0021】

本発明の有機重合体は、高密度ポリエチレンを30～40重量%と、低密度ポリエチレンを20～40重量%と、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはエチレン-エチルアクリレートで10～30重量%の量で含有する。

30

## 【0022】

前記有機重合体に添加される無水マレイン酸をグラフトした高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンの含量は、20～30重量%が適切である。

## 【0023】

また、前記導電性微粒子充填剤としては、ニッケル粉末、金粉末、銅粉末、銀メッキされた銅粉末、金属合金粉末、カーボンブラック、炭素粉末または黒鉛を用いることができる。特に、本発明における導電性微粒子充填剤としては、カーボンブラックを用いることが最も好ましい。

## 【0024】

カーボンブラックは、前記有機重合体の重量を基準に60～120重量%の量で添加されることが好ましい。

40

## 【0025】

架橋反応のために添加される過氧化物架橋剤の量は0.3～0.8重量%が好ましい。

## 【0026】

さらに、添加剤として添加される酸化防止剤の量は0.2～0.5重量%が好ましい。

## 【0027】

前述したような組成である有機PTC複合体は、二つの薄膜金属電極の間に配置されることにより、PTC特性を有する電子デバイスを製造することができる。このような電子デバイスの一例を図1に示した。図1に示したように、PTC特性を有する電子デバイスは、二つの薄膜金属電極1と、これらの間に接合されているPTC素子2とからなる。こ

50

の P T C 素子 2 は、前述の P T C 複合体からなる。

【 0 0 2 8 】

前記金属電極としては、銅メッキ膜やニッケルメッキ膜を用いることが好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 9 】

本発明の有機 P T C 複合体は、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの含量を適切に調節することにより、電子デバイスの P T C 特性を任意に制御できる。

【 0 0 3 0 】

特に、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの含量が減少することによって、スイッチング温度は増加し、かつトリップ時間は減るようになる。

10

【 0 0 3 1 】

また、本発明の電子デバイスは、過酸化物架橋剤を用いて化学架橋をしているため、架橋することなく得られた電子デバイスに比べて熱安定性に優れる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 2 】

以下では本発明の P T C 複合体と、これを用いた電子デバイスを製造する過程を詳しく説明する。

【 0 0 3 3 】

高密度ポリエチレン(H D P E)を 3 0 ~ 4 0 重量%、低密度ポリエチレン(L D P E)を 2 0 ~ 4 0 重量%、エチレン-アクリル酸共重合体(E A A)またはエチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)を 1 0 ~ 3 0 重量%の量で含むポリオレフィン成分に、無水マレイン酸をグラフトした、高密度ポリエチレンまたは低密度ポリエチレンを 2 0 ~ 3 0 重量%の量で添加されてなる有機重合体と、前記有機重合体 1 0 0 重量%中に 6 0 ~ 1 2 0 重量%の量で分散された導電性粒子と、架橋反応のために前記有機重合体 1 0 0 重量%に対して 0 . 2 ~ 0 . 5 重量%で添加された過酸化物架橋剤とを含んでなる配合物を、バンバリミキサ(Banbury mixer)内で、溶解温度以上で 2 0 ~ 3 0 分間混練する。

20

【 0 0 3 4 】

このように混合された混合物を 1 4 0 の温度で、3 0 0 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で 2 分間圧縮鋳型して厚さ 5 mm の P T C 素子を作製する。

【 0 0 3 5 】

この P T C 素子は、適切な温度で金属電極に接着し、架橋工程を経たのち冷却することにより、図 1 のような最終的な電子デバイスが作製される。

30

【 0 0 3 6 】

この電子デバイスは、二つの金属薄膜に挟まれた P T C 素子(導電性複合体)を有しており、金属電極の厚さは 1 5 ~ 5 0 μ m、P T C 素子の厚さは 1 5 0 ~ 4 0 0 μ m である。最終的な電子デバイスはディスク形状であり、中心部に適切な大きさの孔が穿孔されているドーナツ型の形状であることがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

以下で、本発明の実施例の構成について詳しく説明する。

【 0 0 3 8 】

40

参考例 1

密度が 0 . 9 5 ~ 0 . 9 6 5 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックスが 3 ~ 6 である高密度ポリエチレン 3 5 重量%と、密度が 0 . 9 0 ~ 0 . 9 3 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックスが 3 ~ 6 である低密度ポリエチレン 3 5 重量%と、E V A (エチレン-酢酸ビニル共重合体) 3 0 重量%とからなる有機重合体 1 0 0 重量%に対して、カーボンブラック 7 0 重量%と、酸化防止剤 0 . 3 重量%と、過酸化物架橋剤 0 . 2 重量%とを添加して有機 P T C 複合体を調製した。

【 0 0 3 9 】

実施例 2

密度が 0 . 9 5 ~ 0 . 9 6 5 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックスが 3 ~ 6 である高密度ポリエチレン 3 0 重量%と、密度が 0 . 9 0 ~ 0 . 9 3 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックスが 3 ~ 6 である

50

低密度ポリエチレン 30 重量%と、EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体) 10 重量%と、密度が  $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である無水マレイン酸をグラフトした低密度ポリエチレン 30 重量%とからなる有機重合体 100 重量%に対して、カーボンブラック 70 重量%と、酸化防止剤 0.3 重量%と、過酸化物架橋剤 0.2 重量%とを添加して有機 PTC 複合体を調製した。

#### 【0040】

##### 実施例 3

密度が  $0.95 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である高密度ポリエチレン 35 重量%と、密度が  $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である低密度ポリエチレン 35 重量%と、EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体) 10 重量%と、密度が  $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である無水マレイン酸をグラフトした低密度ポリエチレン 20 重量%とからなる有機重合体 100 重量%に対して、カーボンブラック 70 重量%と、酸化防止剤 0.3 重量%と、過酸化物架橋剤 0.2 重量%とを添加して有機 PTC 複合体を調製した。

10

#### 【0041】

##### 参考例 4

密度が  $0.95 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である高密度ポリエチレン 40 重量%と、密度が  $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である低密度ポリエチレン 40 重量%と、EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体) 10 重量%と、密度が  $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である無水マレイン酸をグラフトした低密度ポリエチレン 10 重量%とからなる有機重合体 100 重量%に対して、カーボンブラック 70 重量%と、酸化防止剤 0.3 重量%と、過酸化物架橋剤 0.2 重量%とを添加して有機 PTC 複合体を調製した。

20

#### 【0042】

##### 実施例 5

密度が  $0.95 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である高密度ポリエチレン 30 重量%と、密度が  $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である低密度ポリエチレン 30 重量%と、EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体) 10 重量%と、密度が  $0.95 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である無水マレイン酸をグラフトした高密度ポリエチレン 30 重量%とからなる有機重合体 100 重量%に対して、カーボンブラック 70 重量%と、酸化防止剤 0.3 重量%と、過酸化物架橋剤 0.2 重量%とを添加して有機 PTC 複合体を調製した。

30

#### 【0043】

##### 参考例 6

密度が  $0.90 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である、無水マレイン酸をグラフトした低密度ポリエチレン 100 重量%に対して、カーボンブラック 70 重量%と、酸化防止剤 0.3 重量%と、過酸化物架橋剤 0.2 重量%とを添加して有機 PTC 複合体を調製した。

#### 【0044】

##### 参考例 7

密度が  $0.95 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 、メルトインデックスが 3 ~ 6 である、無水マレイン酸をグラフトした高密度ポリエチレン 100 重量%に対して、カーボンブラック 70 重量%と、酸化防止剤 0.3 重量%と、過酸化物架橋剤 0.2 重量%とを添加して有機 PTC 複合体を調製した。

40

#### 【0045】

##### 比較例 1

実施例 2 において、有機重合体に過酸化物架橋剤を添加せず、そして架橋反応をさせずに PTC 複合体を調製した。

#### 【0046】

##### 比較例 2

50

実施例 5 において、有機重合体に過酸化物架橋剤を添加せず、そして架橋反応をさせずに P T C 複合体を調製した。

#### 【 0 0 4 7 】

以下に、本発明の実施例の P T C 複合体と、比較例の P T C 複合体との温度-抵抗特性と電流-時間特性に対する試験を示す。

#### 【 0 0 4 8 】

##### 試験例 1

温度-抵抗特性を試験するための具体的な方法と使用装置は下記のようなものである。

##### ( 1 ) 試験用サンプル

試験のためのサンプルは、参考例 1、実施例 2、実施例 3、参考例 4 の P T C 複合体を金属電極と接合して、プレスを加えながら 2 0 ~ 3 0 分間架橋させた後、1 0 分間冷却させて得た。 10

##### ( 2 ) 試験方法

-測定温度範囲： - 4 0 ~ 1 8 0

-測定温度間隔： 1 0

-各測定温度での待機時間： 1 5 分

##### ( 3 ) 使用装置

-チャンバー内の昇温/下降速度： 1 /分以上

-抵抗測定器： H P 3 4 4 0 1 A (テスト電流： 1 m A 以下、測定範囲： 0 . 1 m ~ 1 0 0 M )

本発明の実施例サンプルの温度-抵抗特性に対する試験 1 の結果を図 2 に示した。 20

#### 【 0 0 4 9 】

図 2 に示したように、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの添加量が減少するに従って、スイッチング温度の増加することがわかる。すなわち、実施例 2 に比べて参考例 4 のスイッチング温度がさらに高いことがわかる。ここで、スイッチング温度とは、温度の変化により急激に抵抗が増加する地点の温度を意味する。従って、P T C 複合体を調製する際に、添加される無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの含量を適切に調節することにより、所望するスイッチング温度を任意に決定できることがわかる。

#### 【 0 0 5 0 】

さらに、温度-抵抗特性を繰り返し測定した後の抵抗 ( R 2 ) と、測定前の抵抗 ( R 0 ) を比べた。本発明の電子デバイスは、R 2 / R 0 の比が 1 0 0 0 回繰り返しまで毎回 2 . 0 以下、望ましくは 1 . 0 ~ 2 . 0 を保った。 30

#### 【 0 0 5 1 】

また、最大抵抗値と常温抵抗値との比が  $10^6$  以上である場合にも、R 2 / R 0 の比が毎回 1 . 0 ~ 2 . 0 を保った。

#### 【 0 0 5 2 】

##### 試験例 2

電流-時間特性に対する具体的な試験方法と使用装置は下記のようなものである。

##### ( 1 ) 試験用サンプル

試験のためのサンプルは、参考例 1、実施例 2、実施例 3、参考例 4、実施例 5、参考例 6、参考例 7 の P T C 複合体を金属電極と接合して、2 0 ~ 3 0 分間プレスを加えながら架橋させた後、1 0 分間冷却させて得た。 40

##### ( 2 ) 試験方法

-設定電圧： 1 5 V D C (条件により変更)

-設定電流： 1 0 A D C (条件により変更)

-測定時間おき： 1 0 m s

##### ( 3 ) 使用装置

-電力供給 (Power Supply)： 2 0 V / 4 0 A D C

-電圧、電流測定： s h u n t を利用 ( 1 . 0 1 V / 0 . 0 1 A resolution)

##### ( 4 ) トリップ時間

漏電 (Fault Current) が 1 / 2 に減少するまでに掛かる時間で定義される。例えば、 1 5 50



V / 1 0 A に設定した場合、トリップ時間は 5 A になるまでの所要時間である。このとき、P T C 素子の抵抗は 3 になる。

【 0 0 5 3 】

本発明の実施例サンプルに対して、試験例 2 に基づいて電流-時間特性を測定した。測定値を下記の表 1 に示した。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	参考例1	実施例2	実施例3	参考例4	実施例5	参考例6	参考例7
トリップ時間 (sec)	4 ～5	7 ～8	6 ～7	5 ～6	7 ～8	8 ～9	9 ～10

10

【 0 0 5 5 】

前記の表 1 からわかるように、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの含量が減少するにしたがって、トリップ時間も減少することがわかる。特に、無水マレイン酸をグラフトした低密度ポリエチレンの含量が減少することにしたがって、トリップ時間は減少する。しかし、P T C 素子が、参考例 6 および参考例 7 のように無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンのみで構成される場合には、トリップ時間はむしろ増える特性を示す。

【 0 0 5 6 】

20

さらに、温度-抵抗特性を繰り返し測定した後の抵抗 ( $R_1$ ) と、測定前の抵抗 ( $R_0$ ) を比べた。本発明の電子デバイスは、 $R_1 / R_0$  の比が 1 0 0 0 回繰り返しまで毎回 1.5 以下、好ましくは毎回 1.0 ~ 1.5 を保った。

【 0 0 5 7 】

またさらに、電流-時間特性実験において、本発明の電子デバイスはトリップされた状態で 1 0 時間が経過した後、 $R_1 / R_0$  の比が 1.0 ~ 2.5 を保つ。

【 0 0 5 8 】

#### 試験例 3

実施例 2 および実施例 5 の P T C 複合体からなる電子デバイスと、架橋反応させることなく作製された比較例 1 および 2 の電子デバイスを、前記試験例 1 と同様の方法で温度-抵抗特性を測定した。

30

【 0 0 5 9 】

この試験 3 の結果を図 4 に示した。図 4 に示したように、架橋反応を経た本発明の実施例 2 および実施例 5 の電子デバイスは 1 4 0 以上で 1 0 0 0 以上の抵抗を維持していたが、比較例の場合には 1 4 0 以上で 1 0 0 0 以下にその抵抗が低下することがわかる。

すなわち、1 4 0 以上での電子デバイスの抵抗を  $R_3$  とし、初期値抵抗 (常温) を  $R_0$  とすると、本発明の実施例の場合には  $R_3 / R_0$  の比が  $10^5$  以上を保つが、比較例の場合には  $R_3 / R_0$  の比が  $10^5$  以下を示す。

【産業上の利用可能性】

40

【 0 0 6 0 】

本発明の有機 P T C 複合体は、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの含量を適切に調節することにより、電子デバイスの P T C 特性を任意に調節できる。

【 0 0 6 1 】

特に、無水マレイン酸をグラフトしたポリオレフィンの含量が減少することによって、スイッチング温度は増加し、かつトリップ時間は減るようになる。

【 0 0 6 2 】

また、本発明の電子デバイスは、過酸化剤架橋剤を用いて化学架橋をしているため、架橋することなく得られた電子デバイスに比べて熱安定性に優れる。

【 0 0 6 3 】

50

本発明における、有機 P T C 複合体、P T C 特性の調節方法およびこの P T C 複合体を用いた電子デバイスを詳細に説明した。しかしながら、本明細書および図面に記載された実施の形態は本発明の最も望ましい実施の形態に過ぎず、本発明の技術的思想を制限するものではなく、本出願のときにこれらを代替可能な多様な均等物と変形例があり得ることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0064】

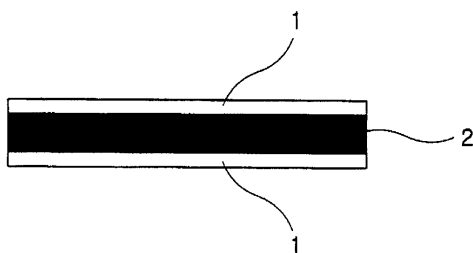
【図1】図1は、本発明の電子デバイスに対する断面構成図である。

【図2】図2は、本発明の複合体に対する参考例1、実施例2、実施例3、参考例4の温度-抵抗特性を示すグラフである。

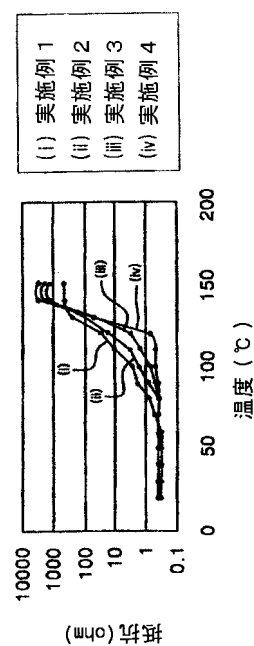
【図4】図4は、本発明の実施例2および実施例5の複合体と、比較例の非架橋の複合体における温度-抵抗特性を示すグラフである。

10

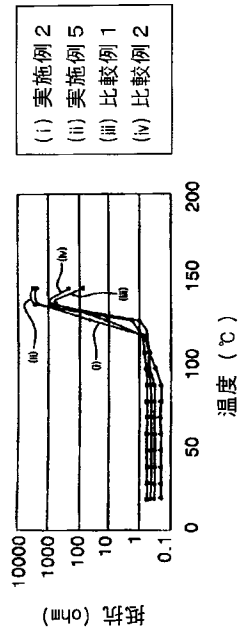
【図1】



【図2】



【図 4】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**C 0 8 L 23/26 (2006.01)** C 0 8 L 23/26

- (72)発明者 キム ド ユン  
 大韓民国 1 5 3 - 0 3 0 ソウル クンチュン - ク シフン - ドン 3 8 4 - 1 2 ナンソウル  
 - キュンヤン アpartment 2 2 - 2 0 3
- (72)発明者 リー ジョン ホ  
 大韓民国 キュンギ - ドー アンヤン 4 3 1 - 7 4 9 ドンガン - ク ホギエ - ドン 5 5 5
- (72)発明者 チョイ ソー アン  
 大韓民国 キュンギ - ドー スンサン 4 6 3 - 9 0 6 イマエ - ドン イマエ - ハンシン アパ  
 ートメント 2 1 2 - 1 9 0 2
- (72)発明者 ハン ジョー - コー  
 大韓民国 1 4 2 - 8 8 5 ソウル カンプク - ク ソーユ5 - ドン 4 5 1 - 7 6
- (72)発明者 コ チャン モ  
 大韓民国 キュンギ - ドー カンミュン 4 2 3 - 7 4 9 ハハン - ドン ハハン アパートメン  
 ト 4 0 2 - 9 1 0

審査官 鈴木 正紀

- (56)参考文献 特開昭62 - 1 8 1 3 4 7 ( J P , A )  
 特開昭56 - 0 4 5 9 3 3 ( J P , A )  
 特開昭60 - 0 3 1 5 4 8 ( J P , A )  
 特開昭62 - 2 3 2 9 0 2 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01B 1/20  
 C08K 3/04  
 C08K 5/14  
 C08L 23/06  
 C08L 23/08  
 C08L 23/26  
 H01B 1/20  
 C08K 3/04  
 C08K 5/14  
 C08L 23/06  
 C08L 23/08  
 C08L 23/26