

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01C 7/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112244.7

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1090797C

[22] 申请日 1996.7.25

[21] 申请号 96112244.7

[30] 优先权

[32] 1995.7.25 [33] JP [31] 189096/95

[32] 1995.9.27 [33] JP [31] 273550/95

[32] 1996.1.23 [33] JP [31] 009084/96

[32] 1996.6.13 [33] JP [31] 174231/96

[73] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 户坂久直 高谷稔 守矢滋

小更恒 滨田宗光

[56] 参考文献

US 4959632A 1990.9.25 H01C7/00

WO 91/19297A1 1991.11.12 H01B1/20

审查员 刘红梅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

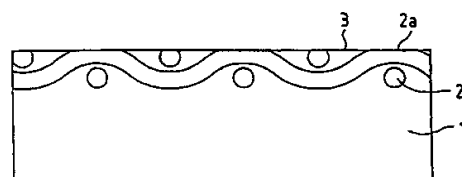
代理人 萧掬昌 张志醒

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图页数 15 页

[54] 发明名称 有机正温度系数热敏电阻器

[57] 摘要

一种具有正电阻温度系数的有机 PTC 热敏电阻器它包括包含其中分散有导电材料的聚合物的 PTC 组合物,至少一对电极,其中导电材料是碳化钨粉;每个电极包含金属网和金属层。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种有机 PTC 热敏电阻器, 具有正的电阻温度系数, 它包括其中分散有导电材料的有机聚合物的 PTC 组合物, 至少一对电极, 其特征在于, 所述导电材料是碳化钨粉末。

2. 按照权利要求 1 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 所述碳化钨粉的平均颗粒尺寸是 0.1 到 10 μm 。

3. 按照权利要求 1 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 所述有机聚合物是选自下述一组材料中的至少一种材料, 即 PVDF、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、含离子键的聚合物、及包含这些聚合物单体的共聚物。

4. 按照权利要求 1 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 根据 PTC 组合物的总体积, 混入 20vol% 到 50vol% 的碳化钨粉。

5. 按照权利要求 1 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 所述各电极具有包括金属网和金属层的结构。

6. 按照权利要求 5 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 把所述金属网嵌入所述 PTC 组合物的表面并露出部分所述金属网。

7. 按照权利要求 5 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 所述金属网具有 200 到 600 目的网孔尺寸。

8. 按照权利要求 5 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 所述金属网是简单编织网、斜纹编织网、压平的简单编织网、压平的斜纹编织网中的至少一种网, 网的横截面高度没有差别。

9. 按照权利要求 5 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 利用化学镀、电镀、真空汽相淀积或火焰喷涂形成所述金属层。

10. 按照权利要求 5 所述的有机 PTC 热敏电阻器, 其特征在于, 在包含所述金属网的所述 PTC 组合物的研磨过的表面上形成所述金属层。

有机正温度系数热敏电阻器

本发明涉及具有正电阻温度系数(PTC)的有机聚合物热敏电阻器(以下称为有机PTC热敏电阻器)。特别涉及用于防止汽车门锁马达或蓄电池中过流的保护元件或用于防止逆光照明荧光灯管过热保护元件的有机PTC热敏电阻器。

导电组合物包括聚合物,例如其中分散有导电粉如碳黑或金属粉的聚乙烯,聚丙烯,它具有PTC(正电阻温度系数)特性。众所周知,这些导电组合物和常规陶瓷PTC组合物相比,有较低的室温体电阻率,能够用在要求减少尺寸的大电流电路,并显示出随温度有电阻率大变化比率(即,最大电阻率/室温电阻率)。在美国专利US 3 591526和3673121中公开了公知的有机导电组合物。

热敏电阻器包括包含导电粉末,非氧化物陶瓷粉末,例如, TiC , TiB_2 , TiN , ZrC , ZrB_2 , ZrN , NbC 的有机聚合物,它被公开在JP-A-2-86087(术语“JP-A”表示没审查的公开日本专利申请), Journal of Materials Science letters, No, 9, pp, 611-612(1990), and ibid, No 26, pp, 145-154(1991)。在这些PTC组合物上形成电极的公知技术包括,直接电镀金属(JP-B-4-44401,术语JP-B表示审查过的日本专利申请),把金属网电极嵌入PTC组合物中(JP-B-2-16002),和溅射法(JP-A-62-85401)。

通常,PTC热敏电阻器用作防止室温体电阻率不大于 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的汽车门锁马达或蓄电池的过流保护元件,热敏电阻变化率由不小于5的下述方程表示:

$$\text{电阻率变化率} = \log_{10}(\text{最大电阻率}/\text{初始电阻率})$$

为了减少电阻值,不仅要减少元件的尺寸,而且还要在正常工作条件下应用大电流电路。导电物质含量增加,导致电阻值减少,但是,反过来减少电阻率变化比率,在异常情况则不能截止电流。

实用的其中包括含作为导电物质的碳黑的有机热敏电阻器,室温电阻率高到大约 $2\Omega \cdot \text{cm}$,几乎不能期望它再降低,并且认为它不适用于大电流电路。使用陶瓷粉末作为导电物质的热敏电阻器,能实现减少室温体电阻率,但是在开关试验中抗有效负载的耐用性差,不实用。

上述热敏电阻器包括其中分解有非氧化物陶瓷粉末的聚合物,有优良的耐

热性,优良的机械强度和化学稳定性, 并用它防止在充放电期间由于二次电池或马达锁短路而过流时, 具有令人满意的重复性和稳定性。但是, 有机聚合物中加入的非氧化物陶瓷粉末不能减少电阻率, 除非和碳黑相比加入的数量显著增加。利用上述增加的非氧陶瓷粉末的数量则导致搅拌和成型的困难。此外, 难于获得适合大电流电路的小尺寸热敏电阻器。

关于形成电极的方法包括把金属网电极嵌入PTC组合物(如图17所示) 的表面, 但不能减少PTC组合物区域的电阻率, 而产生了电阻率不稳定的缺点。该方法包括直接电镀金属或者溅射金属。以避免在电极膜中产生皱折或破裂, 或者由于PTC组合物热膨胀和收缩而使电极膜从PTC组成物处分离, 如图18所示。

本发明的目的是提供有机PTC热敏电阻器, 在导电粉搅拌或成型过程中没有任何困难, 并且具有优良的室温电阻率, 优良的电阻率变化率和重复性。

本发明另一目的是提供一种有机PTC热敏电阻器, 避免电极引起的电阻率不稳定性或者电阻率的不应有的增加。

通过下述说明, 本发明的这些目的和其它目的以及本发明效果将显而易见。

本发明在第1实施例提供一具有正电阻温度系数的有机PTC热敏电阻器, 它包括PTC组合物, 它包含其中分散有导电材料的有机聚合物, 至少一对电极, 其中导电材料是碳化钨粉末。

本发明在第2实施例中提供具有电阻率正温度系数的有机PTC热敏电阻, 包括PTC组成物, 它包含其中分散有导电材料的有机聚合物, 至少一对电极, 其中每一电极包含金属网和金属层。

最好, 使第1实施例中的电极与第2实施例中的电极结构相同。

图1(a)和图1(b)表示按照本发明第2实施例的有机PTC热敏电阻器其中, 热敏电阻器具有薄层形状, 金属嵌入其表面。

图2(a)、2(b)、2(c)表示过防止热装置的一个实例, 其中采用本发明的PTC热敏电阻器。

图3表示过防止热装置的另一实例, 其中采用本发明的PTC热敏电阻器。

图4是检测电路图, 其中, 采用本发明的PTC热敏电阻器作为热传感器。

图5是电路图, 其中, 把PTC热敏电阻串联到荧光管的电极上。

图6表示过防止热装置的又一实例, 其中采用本发明的PTC热敏电阻器。

图7是表示体电阻率与温度关系(ρ -T)的特性曲线图, 它与聚偏氟乙烯

(PVDF)组分中碳化钨(WC)的含量有关。

图8是表示 ρ -T特性曲线,它与PVDF组分中WC的平均颗粒尺寸有关。

图9是表示用各种有机聚合物看到的PTC的 ρ -T特性曲线图。

图10是表示 ρ -T特性的曲线图,其是通过用导电粉WC和导电粉TiC相比较,看到的特性,

图11是表示用导电粉WC与Ni或碳黑粉相比较看到的 ρ -T特性曲线图。

图12是表示当细导电粉WC具有0.1到0.2 μ m平均直径时的 ρ -T特性的曲线图。

图13是表示在实例13和14所观察到的电阻率和温度关系的特性曲线图(R-T特性)

图14是表示从实例15和16观察到的R-T特性曲线图。

图15是表示从实例17和18观察到的R-T特性曲线图。

图16是表示从实例15和参考例2观察到的R-T特性曲线图。

图17(a)和17(b)表示常规PTC热敏电阻器。

图18(a)和18(b)表示在测量常规PTC热敏电阻器中显示出的热应力。

下面叙述本发明第1实施例。

本发明广泛地研究了有机PTC热敏电阻器,它包括其中掺有非氧化物陶瓷粉末作为导电材料的有机聚合物。发现利用碳化钨(以后缩写成WC)粉作为导电材料,可能在比其它非氧化物陶瓷所需的较小含量情况下减少室温电阻率,还实现电阻率的大变化率,同时获得良好重复性。

例如,由聚偏氟乙烯(以后缩写为PVDF)和按体积比含量为30vol%的ZrN制备的各种热敏电阻器,其室温的体电阻率几乎和包含WC的热敏电阻器的体电阻率相同,室温表面电阻率为200M Ω 以上,但不实用。另一方面,由含量为30vol%的WC制备的相同尺寸的热敏电阻器室温表面电阻率则低到无法相比的0.007 Ω 。

人们还不清楚,为什么两种导电材料的体电阻率相等,化合比相等,但它们的室温电阻率却具有那么大的差别。该差别似乎是由于导电材料和有机聚合物基体之间的相容性产生的。如上所述,本发明打算利用PTC热敏电阻器的室温体电阻率是10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。按照本发明第1实施例,利用低含量的WC,可以容易地制得上述低室温体电阻率值。

即,本发明的特征是,利用WC粉作为有机PTC热敏电阻器的导电材料,以便降低室温(25 $^{\circ}$)体电阻率到10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

为了保证达到规定的低击穿电压,最好使用平均颗粒尺寸不大于 $10\mu\text{m}$ 的WC粉,为进一步减少室温电阻率,最好使用颗粒不大于 $1.0\mu\text{m}$ 的WC粉。如果WC粉的粒径小于 $0.1\mu\text{m}$,则成本高并且难于搅拌。因此,要求利用平均颗粒尺寸为 $0.1-10\mu\text{m}$ 的粉,较好的是利用 0.1 到 $1\mu\text{m}$ 粒径的粉,最好是利用粒径为 0.5 到 $1\mu\text{m}$ 尺寸的粉末。

本发明对用的有机聚合物不特别加以限制,只要它是热塑性的和结晶的聚合物就可以。例如,可用聚偏氟乙烯(PVDF),聚乙烯,聚丙烯,聚氯乙烯,聚乙酸乙烯酯、含离子键的聚合物,或者由这些聚合物单体组成的共聚物。特别是因为PVDF具有自行灭火的特性(一旦除去火焰就可自发灭火的性质),所以,它适用在担心起火的地方。

根据PTC组分,要加入WC粉的含量是按体积比的20vol%到50vol%,优选为23vol%到50vol%最好是25vol%到40vol%。如果WC含量小于20vol%,则观察到室温电阻率升高。如果WC粉与聚合物比率超过50vol%,则需要增大搅拌转矩,使搅拌和成型困难。

第1实施例的热敏电阻器不受生产工艺限制,把下述工艺作为典型的实例。在搅拌机中例如在密闭式混合器或混合滚筒中搅拌包括含其中分散有WC粉的结晶聚合物的PTC组合物,在该步骤中,加入抗氧化剂或搅拌助剂,例如,表面活性剂。将获得的混合物热压成片或膜。然后,交联聚合物,用来在显示出PTC特性后防止流动,使电阻率稳定,在有交联助剂的情况下(增强电子射线效率或交联率)(参看美国专利3269826),用电子诱发交联来进行交联,可在存在自由原子团发生器的情况,把硅烷化合物移植到结晶聚合物,然后在有硅烷醇缩合催化剂的情况,使聚合物和水或含水介质接触,进行化学交联,或者进行水诱发交联(JP-B-4-11575)。

采用热压接金属板(见US 专利4,426,663),镀覆金属(见JP-B-4-44401),涂覆导电浆料(见JP-A-59-213102),溅射(见JP-A-62-85401),火焰喷涂(见JP-A-62-92409),等等在相互面对的两主要侧面上形成电极。最好是使每一电极具有下面所述的本发明第2实施例的结构,即具有金属网和金属层的联合结构。按要求,把获得的PTC薄片冲压或切割成规定的形状,尺寸,再把金属引线焊接到每个电极上。按要求,可以用绝缘树脂密封PTC热敏电阻器,或用导电胶粘合电极,由此,可以连接由另一金属形成的连接端。

和上述结构不同，热敏电阻器可以有多个PTC薄层和多个电极层相互交替形成，以使两对以上电极在PTC薄膜之间相互面对形成。形成上述结构可以采用薄层形成方法，印刷方法，或者这些方法和薄膜形成方法，例如，溅射方法组合使用。

下面叙述按照本发明第2实施例的热敏电阻。

按照本发明第2实施例的有机PTC热敏电阻器，其特征是，一对电极，具有金属网和金属层合成的结构。借助这种电极结构，PTC热敏电阻的电阻率，与PTC组合物尺寸相对应，并且具有稳定电阻率。

金属网最好嵌入PTC组合物表面和使其部分露出表面来优选地设置。这样使PTC组合物的初始电阻率减少，并且可能减弱热应力以增强机械强度，防止PTC组合物和电极变形或防止大面积破裂。

金属网的开孔尺寸最好是200到600目。以低成本制备具有优选开孔尺寸的金屬网，并使其能容易地冲压或切割成规定的尺寸。

金属网最好至少是简单的编织网、斜纹编织网，压平(弄平)的简单编织网，压平(弄平)的斜纹编织网中的至少一种金属网，并且金属网在横切面上没有高度差别。这样，金属网能减薄厚度和增加PTC合成物表面上金属的露出面积，使能减薄成品厚度，容易进行研磨(以后叙述)。

金属层最好是选自下列金属层中的至少一种，即，利用化学镀覆形成的金属层，利用电镀形成的金属层，利用真空汽相淀积形成的金属层，利用火焰喷涂形成的金属层。这样能减小PTC组合物的初始电阻率。

最好在嵌入上述金属网和使其部分露出后形成金属层，研磨包含露出金属网的PTC组合物表面，以增加网和导电材料的露出面积。这样，能使电阻率稳定和进一步减小。

第2实施例的PTC热敏电阻器中的有机聚合物不受特别限制，最好从下述材料中选出，这些材料是聚乙烯，聚丙烯，PVDF，聚氯乙烯，聚乙酸乙烯酯，含离子键的聚合物，或者包含这些聚合物单体的共聚物。导电材料最好选自碳黑(即，炉黑或乙炔黑)、石墨、碳纤维，导电的针状单晶，金属颗粒(即，Ni，Cu，Ag，Fe或Cr)以及导电陶瓷粉。由于用上述有机聚合物和导电材料，则改善了电阻率，电阻率变化率、击穿电压，电阻率与温度(R-T)特性的重复稳定性，可靠性。

特别优选了导电陶瓷粉末和碳化钨(WC)。利用WC制作的PTC热敏电阻器则减少了电阻率,具有非常好的R-T特性的重复稳定性,能减小PTC热敏电阻器的尺寸。

图1(a)是按照第二实施例的有机PTC热敏电阻器的透视图,其中,把金属网嵌入薄片PTC组合物表面中。图1(b)是沿图1(a)中线A-A'剖开的剖视图。

在图1(a)和图1(b)中,标记1表示PTC组合物的实体,2表示金属网,2a表示金属网的横切面,3表示金属层。

第2实施例的热敏电阻器不受生产工艺限制。例如,采用搅拌有机聚合物和导电材料,然后模压成型混合物的方法来生产,如果需要,采用与第一实施例相同的方法,对模压成型制品进行交联。以后,利用如热压,把金属网嵌入成型制品的每个主表面中。

要求这种网具有精细网目。但是非常精细的金属网很少用,因为生产成本低。粗糙的金属网和常用金属网比,具有较粗的线,形成电极后的叠层,在冲压或切割成规定形状中,其工艺性差。此外,在冲制或切割的边缘处形成毛边,因此,金属网最好具有200到600目的开口尺寸。术语“目”作为网精细度的单位,意思是每平方英寸具有孔的数目。

金属网的材料包括不锈钢、铜、铁、镍、黄铜。编织金属网包括简单编织,斜纹编织,不规则编织网。金属网可以被压平(弄平),或者用其它金属材料电镀该金属网。各线之间的粗细差别应尽量的小。金属网在横切面上的粗细没有差别,常常利用腐蚀或冲压来制备它。

最好是不要完全把金属网埋在PTC组合物的表面下面,而是把网的上部嵌入表面,使其均匀地露在PTC组成物的表面上,如图1(b)所示。此后,利用喷砂器或砂纸等进行机械研磨或用酸进行化学磨蚀,使包含PTC组合物和露出的金属网的表面粗化,以增加网的露出面积。

通过化学镀覆,电镀,真空汽相淀积(真空蒸发或溅射),或火焰喷涂,在嵌入表面的金属网上形成金属层。不特别限制电镀金属,它包括Ni, Cu, Ag, Sn和Cr。

包含金属网和金属层的电极形成在PTC组合物每一侧面上后,通过冲压或切割使叠层变成规定的尺寸,然后再把金属引线焊接到每个电极上。如果要求,可用绝缘树脂密封PTC热敏电阻器或用导电胶粘合电极,由此,可和外部金属

引出端相连。

本发明的第1和第2实施例的有机PTC 热敏电阻器用于下述部件的过流保护元件：驱动门锁的的各种的直流马达，外侧镜(门镜)控制，汽车电动窗；二次电池，例如，锂电池，镍氢电池，镍镉电池。它们也被用作高频电流电路中的过流保护元件，同样也用于逆光照明荧光管的过热保护装置之中。特别是，因为按照第1和第2实施例的热敏电阻器，利用碳化钨作为导电材料，在高频区显示出优良的电阻特性，所以最好用作高频电流电路中的过流保护元件，在逆光照明荧光管中用作过热保护装置。

下面详细解释把本发明的热敏电阻器应用到逆光照明荧光管的高频电流电路的情况。

一种轻便个人计算机或文字处理器等中使用的液晶显示器用逆光照明荧光管，通常由如玻璃的透明材料制成，其内壁涂覆荧光材料并充入用于放电的气体，把交流或直流电流加到管子各端的电极上，通过气体进行放电。由汞蒸气激发的波长为253.7nm的紫外线照射到管内壁荧光材料上，使其转变成可见光。这种荧光管的电极包括热阴极和冷阴极。对于热阴极来说，如在荧光管寿命结束时，使弧光放电变成辉光放电，则电极部分不规则地发热，通常不高于100 °C的管壁温度，此时可升到大约200°C，这使包括液晶的周围设备受到损伤。

为防止上述现象发生，利用热阴极灯的逆光作液晶显示，Sharp Giho (94年5月)报道采用其中设有和电极侧面相接触的热熔丝的装置，当产生不正常的过热时，切断电路。但是，当过热切断熔丝时，则液晶显示器也被中断使用，而必须重新更换荧光管和热熔丝。

按照上述情况，使用能控制高频电流的本发明PTC 热敏电阻器作为过热保护元件，该元件能和荧光管进行热接触，即和荧光管电极部分进行良好的热接触，当电极部分过热时，升高热敏电阻器的电阻率，限制通过电路的电流，最后延长电极的寿命。于是，本发明的热敏电阻器为荧光管提供体积小，重量轻，成本低的过热保护装置。

在该装置的优选型中，把热敏电阻器的电极端和荧光管的一个电极引线电连接，热敏电阻器以串联形式集成在荧光管的发光电路中。在该装置另一种优选型中，热敏电阻器构成与荧光管的发光电路有关的检测电路，用于检测由于荧光管过热引起热敏电阻器的电阻率的增加。

参考附图说明用本发明的热敏电阻器作为PTC元件的荧光管过热保护装置的实例。

图2表示PTC热敏电阻器15，它是通过把PTC组合物模压成型成圆柱形并形成Ni, Ag等电极17而制成的，它设置在荧光管的电极18中。图3表示PTC热敏电阻器15，它是把PTC组合物形成圆盘形通过烧结而制成的，通过如焊接方法把热敏电阻器和荧光管的引线端相互连接。每个实例的特征是，PTC热敏电阻器和荧光管的电极端相互热接触。如果需要，把热收缩管设置在热敏电阻和荧光管电极的末端，以便保证它们之间的良好热接触。

如果荧光管电极在其寿命结束时不规则的过热，则利用检测电路16(见图4)可以检测到PTC热敏电阻器显示出突然升高的电阻率。在PTC热敏电阻器和荧光管14的电极串联连处，利用PTC热敏电阻的阻值升高来限制通过荧光管发光电路13的电流，以抑制荧光管产生的热量，并且延长荧光管的寿命(见图5)。

在图2到图5中，数字11表示直流电源，数字12表示开关。

可用夹具夹住PTC热敏电阻器，以便将热敏电阻器可拆卸地装配到荧光管的电极部分。并且，如图6所示，PTC热敏电阻器15以片状形式绕在荧光管的端部。

当荧光管寿命快结束时，由于把具有PTC特性的本发明热敏电阻器用作不规则过热保护装置，在光切断前，可以更换它。可以重复地利用PTC热敏电阻器，因为PTC热敏电阻器防止电极部分产生不规则过热，同时在荧光管寿命结束时把弧光放电变成辉光放电，保护包括液晶的周围装置不受热损伤。

把PTC热敏电阻器和荧光管发光电路串联，由于产生不规则过热，热敏电阻器的电阻率升高，限制电流，所以能延长荧光管的寿命。当荧光管要坏的时候，液晶显示屏幕变黑，它能使用户看到该更换荧光管了。

下面参考实例并考虑到比较实例详细地叙述本发明，但是应了解，本发明不限于上述实例。除外另外说明，各组份量都按重量计算。

实施例1

按照JP-B-4-11575的说明，把100份PVDF (KYNAR711, 由Elf Atochem North America 生产)和10份硅烷偶联剂(KBC 1003, 由Shin-Etsu Chemical Co. Ltd生产)和1份的2, 5-二甲基-2, 5-二(七-丁基过氧化物)乙炔-3混合，

在双螺旋挤压机中在200°C进行搅拌，制备接枝聚合物。

把WC粉(WC-F, 由Nippon Shinkinzoku K. K. 生产, 平均颗粒尺寸 $0.65\mu\text{m}$)以获得的组合物为基础的按20%的体积比例加入移植的聚合物中, 在搅拌机中以200°C和25rpm搅拌混合物1小时, 制备PTC组合物。在200°C和30kgf/cm²热压PTC组合物, 以便获得大约1mm厚的薄片。

把表面粗糙的镍箔(由Fukuda Metal Foil and Powder Co., Ltd生产的)加到表面粗糙的薄片的每侧和薄片接触, 并通过200°C和30kgf/cm²热压, 接着在室温下冷却形成一对电极层。再把具有电极层的薄片冲制成直径为10mm的圆盘片, 制成PTC热敏电阻器。

实施例2到4

按照与实例1相同的方法制备PTC热敏电阻器, 只是在获得的PTC 组合物基础上将WC的加入量改为加入25vol%, 30vol%, 或40vol%。

实施例5-8

按照与实例2相同的方法, 制备PTC热敏电阻器, 只是用的WC粉具有平均颗粒尺寸为 $2.09\mu\text{m}$ (WC-25, 由Nippon Shinkinzoku K. K. 生产), $4.82\mu\text{m}$ (WC-50由Nippon Shinkinzoku K. K. 生产), $8.60\mu\text{m}$ (WC-90, 由NipponShinkinzoku K. K生产)或 $75\mu\text{m}$ (WC-5 由Nippon Shinkinzoku K. K 生产)。

实施例9

按照与实施例2相同方法制备PTC 热敏电阻器, 只是用 KYNAR 461 代替 KYNAR711, PVDF由同一厂商生产。KYNAR461 和 KYNAR711 的熔融粘度不同。KYNAR461粘度是28,000泊, KYNAR711的粘度是7000泊, 用Monsant 毛细管粘度计在230°C测量两种材料的粘度。

实施例10

把100份的聚乙烯(以后缩写为PE) (Hizex2100P, 由Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. 生产)和10份含硅烷偶联剂(KBE 1003, 由 Shin Etsu

Chemical Co., Ltd. 生产)和1份过氧化二枯基(DCP)混合,在双螺旋挤压机中在140°C搅拌以制备接枝聚合物。

除了利用上述制备的接枝聚合物和设定搅拌温度为140°C以外,用与实例2相同的方法制备PTC热敏电阻器。

实施例11

把100份的乙烯-乙酸乙烯共聚物(以后缩写为EVA)(LV140,由Mitsubishi Kagaku. K. K生产)和10份硅烷偶联剂(KBE1003)及1份的DCP相互混合,然后在双螺旋挤压机中,在120°C搅拌,以制备接枝聚合物。

除了利用上述制备的接枝聚合物和设定搅拌温度为120°C以外,采用与实例2相同的方法制备PTC热敏电阻器。

实施例12

除了用平均颗粒尺寸为0.1到0.2 μm (WC02N,由TOKYO Tungsten Co., Ltd. 生产)的WC粉以外,采用与第3实例相同的方法,制备PTC热敏电阻器。

比较实例1-8

除了改变如下所述导电粉种类和/或数量外,采用与实例1相同的方法制备PTC热敏电阻器。

比较实例1:

氮化钛TiN(TiN-01,由Nippon Shinkinzoku K.K制造,平均颗粒尺寸:1.37 μm) 在组合中加入量是30vol%量(根据获得的PTC组合物;以后相同)。

比较实例2:

加入30vol%氮化锆ZrN(ZrN,由Nippon Shinkinzoku K. K生产,平均颗粒尺寸为1.19 μm)。

比较实例3:

加入40vol%碳化钛TiC(TiC-007,由Nippon Shinkinzoku K. K生产;平均颗粒

尺寸为 $0.88\mu\text{m}$ 。

比较实例4:

加入 30vol% 硼化钛 TiB_2 (TiB_2 -PF, 由 Nippon Shinkinzoku K.K. 生产; 平均颗粒尺寸为 $1.80\mu\text{m}$)。

比较实例5:

加入 40vol% 硅化钼 MoSi (MoSi_2 -F, 由 Nippon Shinkinzoku K. K. 生产; 平均颗粒尺寸为 $1.60\mu\text{m}$)。

比较实例6

加入 25vol% 镍 Ni (丝状 Ni 粉末 210, 由 INCO 生产; 平均颗粒尺寸为 0.5 至 $1.0\mu\text{m}$)。

比较实例7:

加入 3vol% 碳黑 (CB) (Toka Black 4500, 由 Tokai Carbon Co., Ltd. 生产)。

比较实例8:

加入 18vol% 碳化钨 WC (WC -F)。

通过测量下述特性, 评估由实例1到12和比较实例1到8制备的各 PTC 热敏电阻器在表1到表3中列出获得的结果。在各表中也列出用作热敏电阻器的 PTC 组合物的组分。

1) R_{25} :

用四探针法在 25°C 测得的表面电阻率。

2) ρ_{25}

按照下面方程由 R_{25} , PTC 组合物主表面积 S , 厚度 t (除电极以外) 计算的体电阻率:

$$\rho_{25} = R_{25} \times (S/t)$$

3) R_{85}/R_{25} :

是在85°C测得的表面电阻率与在25°C测得的表面电阻率之比。

4) H_p :

表示PTC特性好坏程度，用最大体电阻率 $\rho_{\max}$ 与 ρ_{25} 之比(数量比)来表示，由下述方程得到，作为电阻率的变化比。

$$H_p = \log (\rho_{\max} / \rho_{25})$$

5) V_b :

通过逐渐增加电压并监测电流，当PTC组合物的薄片打火花或熔融时，读出这点的电压为测得的击穿电压。

表1

导电材料

实例No.	有机聚合物	种类	平均颗粒			有机PTC热敏电阻器的特性				
			粒尺寸	体积电阻率	加入量	R ₂₅ (Ω)	ρ ₂₅ (Ω·cm)	R ₈₅ /R ₂₅	HP	V _b /(V)
			(μm)	(Ω·cm)	(vol%)					
1	PVDF (KYNAR 711)	WC-F	0.65	19×10 ⁻⁶	20	7.71	72.1	20.3	6.1	>200
2	"	"	"	"	25	0.09	0.85	1.77	8.7	>200
3	"	"	"	"	30	0.007	0.09	2.00	8.4	>200
4	"	"	"	"	40	0.002	0.017	2.50	8.1	>200
5	"	WC-25	2.09	"	25	0.1	0.92	5.45	9.1	>200
6	"	WC-50	4.82	"	25	0.46	8.50	5.38	7.2	180
7	"	WC-90	8.60	"	25	1.20	15.2	6.58	6.7	180
8	"	WC-S	75	"	25	2.69	22.4	30.3	6.8	10
9	PVDF (KYNAR 461)	WC-F	0.65	"	25	0.121	0.95	3.60	8.0	>200
10	PE (HizeX2100P)	"	0.65	"	30	0.007	0.09	1.61	10.6	>200
11	EVA (LV140)	"	"	"	30	0.025	0.47	-	10.1	>200
12	PVDF (KYNAR 711)	WC02N	0.11	"	25	0.04	0.68	1.86	6.9	>200

表2

导电材料

比较 实例No.	有机聚合物	种类	平均颗	体电阻率	加入量	有机PTC热敏电阻器的特性				
			粒尺寸 (μm)			R25(Ω)	ρ 25($\Omega \cdot \text{cm}$)	R85/R25	HP	Vb/(V)
1	PVDF (KYNAR 711)	TiN-01	1.37	40×10^{-6}	30	>200M	-	-	-	-
2	"	ZrN	1.19	18×10^{-6}	30	>200M	-	-	-	-
3	"	TiC-007	0.88	61×10^{-6}	40	84.4	985	24.6	6.0	>200
4	"	TiB ₂ -PF	1.80	9×10^{-6}	30	>200M	-	-	-	-
5	"	MoSi ₂ -F	1.60	21.6×10^{-6}	40	>200M	-	-	-	-
6	"	Ni#210	0.5-1.0	6.6×10^{-6}	25	0.005	0.07	1.00	8.6	130
7	"	CB#4500	40nm	2×10^{-11}	30	0.16	1.35	1.38	4.6	>200
8	"	WC-F	0.65	19×10^{-11}	18	319K	2.93M	-	-	>200

表3

 $\rho_{25} (\Omega \cdot \text{cm})$

实例No	初始值	3次 ρ -T循环后	变化率%
实例3	0.09	0.11	+22.2
比较实例6	0.07	0.72	+928.6
比较实例7	1.35	1.59	+17.7

和其它陶瓷粉比较:

比较表1所列的实例和表2所列的比较例发现, 用导电陶瓷粉而不用WC(除了利用TiC的比较例3以外的比较例1到5), 无论导电粉含量增加到 30vol% 或 40vol%, 都具有非常高的表面电阻率, 几乎和绝缘体相同。用TiC的比较例3的样品, 虽然加到40vol%的量, 但仍具有 $985\Omega \cdot \text{cm}$ 的高体电阻率。相反, 用WC的样品电阻率, 甚至当加入23vol%的WC时, 体电阻率仍非常低。图10表示含25vol%WC(实例2)和含40vol% TiC(比较例3)的样品的有关体电阻率(ρ)对温度(T)的特性曲线。

WC含量:

图7表示实例1-4和比较例8的 ρ -T特性曲线。由图7的曲线和表1结果可见, 在WC含量为18vol%时, 室温表面电阻率超过 $300\text{M}\Omega$, 对于实际应用显得过高。为保证实际应用WC含量最好是23vol%以上, 当WC含量增加时, 室温表面电阻率降低。另一方面, 当WC含量增加, 则搅拌的转矩变得较大, 虽然图7和表1没有表示, 但是已经证明如果WC含量超过50vol%, 则搅拌和模压成型变得困难。因此, WC的加入量是PTC组合物为基的20-50vol%, 较好的为23-50vol%, 最好为25-40vol%。

平均颗粒尺寸:

图8是表示与WC平均颗粒尺寸有关的 ρ -T特性曲线图。从实例2, 5到8和12的数据和图8可见, 室温表面电阻率随WC平均颗粒尺寸增加而增加。如果平均颗粒尺寸太大, 则观察到电阻率的不稳定性增加。它表明, 如果实例8中的平均颗粒尺寸超过 $50\mu\text{m}$, 则击穿电压 V_b 显著地降低。为了保证大于180V的高击穿电压, 由实例1到7的结果看出, 最好, 使WC的平均颗粒尺寸小于 $10\mu\text{m}$ 。如实例1到4所示, WC平均颗粒尺寸是 $1\mu\text{m}$ 以下时, 如果WC含量从 25vol% 增加到 30vol%, 则导致电阻率增加一个数量级以上, 而且没有损害电阻率的变化率 H_p 和击穿电压 V_b 。因此WC平均颗粒尺寸, 最好不大于 $1\mu\text{m}$ 。

用平均颗粒尺寸小于 $0.1\mu\text{m}$ 的WC粉不仅成本高, 而且增加搅拌转矩, 引起搅拌困难, 所以要优选大于 $0.1\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。当平均颗粒尺寸象优选的那样小时, 即使更换PVDV种类为实例9中的材料或者用诸如PE或EVA有机聚合物代替PVDF, 也能保证有与上述相同的特性, 如表1和图9所示。在这些情况证实, 如果增加WC平均颗粒尺寸, 导致与用PVDF观察到的相同趋向的击穿电压, 电阻

率、电阻率稳定性。

和Ni粉比较

图11是表示与用Ni或CB观察的 ρ -T特性相比较而用WC观察的 ρ -T特性的曲线图。由图11和比较实例6的数据可见，用Ni粉作为导电材料的样品与用WC的样品相比，初始室温电阻率和电阻率变化率相等，但击穿电压低($V_b=130V$)。发现含镍Ni样品的耐热性，稳定性以及重复性低劣。即，如表3所示，使测量 ρ -T特性的样品经受三次热循环(从室温到 $200^{\circ}C$)初始的室温体电阻率(ρ_{25})与经过热循环后的体电阻率之比，在实例3是22%，用Ni的比较实例6的比高到大约+900%以上，这表示重复性低劣。

和CB比较：

在利用CB作为导电材料的比较例7中， ρ_{25} 与经3次 ρ -T循环后的电阻率的变化率大约是18%，如表3所示，它与实例2的结果没有差别。但是，从表2和图11可见，含CB的样品显示其初始室温电阻率高于含Ni或含WC样的电阻率一个数量级以上，电阻率变化率 H_p 低于大约4个数量级。增加CB含量企图降低室温电阻率，不能达到含Ni或含WC样品的程度，相反会进一步减少电阻率变化率 H_p 。

实例13

除了把WC含量增加到30vol%以外，利用与实例1相同的方法，制备一种PTC组合物的薄片。

把具有开口尺寸为200目的不锈钢编织网在 $200^{\circ}C$ 加压 $30kgf/cm^2$ 嵌入薄片的各侧面。冷却到室温后，在薄片两侧化学镀镍Ni，其厚度为1到 $2\mu m$ 。然后把它冲制成直径为10mm的图片以便获得PTC元件。

实例14

除了在镀Ni前，把网嵌入薄片的各表面，并用砂纸研磨，以便增加网的露出面积外，利用和实例13相同的方法制备PTC元件。

实例15

除了在处理室以 $160^{\circ}C$ 温度真空蒸镀厚度为1到 $2\mu m$ 的Cu代替化学镀镍Ni外，利用与实例13相同的方法，制备PTC元件。

实例16

除了淀积Cu前把网嵌入薄片各表面，并用砂纸研磨它以便增网的露出面积外，利用与实例15相同的方法制备PTC元件。

实例17

除了把网孔尺寸定为400目外，利用与实例15相同的方法制备PTC元件。

实例18

除了用网孔尺寸为400目的不锈钢网代替200目网孔尺寸的网，并使其在横截面没有差别外，利用与实例15相同的方法制备PTC元件。

参考实例1

除了不用金属网而通过镀Ni形成各电极外，利用与实例13相同的方法，制备PTC元件。

参考实例2

除了不镀Ni外，利用与实例13相同的方法，制备PTC元件。

参考实例3

除了不用金属钢而只用真空蒸发Cu形成各电极外，利用与实例15相同的方法，制备PTC元件。

对由实例12到17和参考实例1到3获得的各PTC元件评估如下。

由表4和图12到15表示获得的结果。

(1) 初始表面电阻率：

利用四探针法测量。

(2) 粘合电极：

把胶带(T4000，由Sony Chemical Co., Ltd. 生产)粘到电极的整个表面，然后迅速剥离。观察电极是否剥落来判断电极的粘合程度。

(3) R-T特性:

在室温(25°C)到200°C温度范围内, 测量表面电阻率与温度(R-T)的特性。
测量后, 观察薄片是否有任何变形或者产生皱折或者产生破裂。

表4

实例NO	初始电 阻率(Ω)	粘合	形变	网尺寸	研磨	沉积
EX.13	0.145	没剥落	没观察到	#200	没有	镀Ni
EX.14	0.079	"	"	"	研磨	"
EX.15	0.060	"	"	"	没有	真空蒸 发Cu
EX.16	0.031	"	"	"	研磨	"
EX.17	0.063	"	"	#400	没有	"
EX.18	0.029	"	"	"	"	"
Ref EX.1	0.200	剥落	观察到	-	"	镀Ni
Ref EX.2	0.675	没试验	没观察到	#200	"	没有
Ref EX.3	0.090	没试验	观察到	-	"	真空蒸 发Cu

已经看到，通过电镀或只真空蒸发(参考实例1和3)形成电极的PTC元件，在电极和PTC薄片之间显示出弱的粘合和高的初始电阻率。只通过嵌入金属网形成电极的元件(参考例2)表明在参考例1和3中的电极和PTC薄膜之间的粘合机械强度有改善，但初始电阻率高而且不稳定，如图16所示。

另一方面，已经证明，嵌入金属网，接着进行电镀或真空蒸发形成的电极结构，有效地减少初始电阻率，同时减缓热应力，由此增强PTC薄片和电极的机械强度，并防止发生形变及破裂等(实例13、15和17)。

利用横截面高度没有差别的金属网(实例18)或研磨嵌入的金属网和PTC薄片，以便增加网的露出面积和PTC组合物中导电颗粒的露出面积(实例14和16)，在这些情况，可能降低初始表面电阻率，如图13到15所示。

按照如图17(b)所示的常规电极形成方法，其中，利用热压接只把简单的编织网2嵌入PTC薄片1中，所以，只有网线的横截面2a露在薄片1的表面。因此限制了网与通过电镀或真空蒸发在其上形成金属层3之间的接触面积，这导致初始电阻率增加。另一方面，按照如图1(b)所示的本发明实例，其中嵌入网2后，接着研磨表面可以使露出面积增大相当于网2的横截面2a。结果，增加3和金属层3的接触面积，减少了初始电阻率。

如图18(b)(参考例1和3)所示，在只由电镀或真空蒸发形成的金属层3构成电极处，由于PTC薄片或金属层3之间的线膨胀系数不同，而产生形变，皱折或破裂。看来在实例中嵌入网2，网孔减缓应力并对金属层3起支撑作用，产生所谓的加固作用。于是，能解决只用金属层形成电极可能产生的问题。

按照本发明第1实施例，其中用WC作为导电粉末，并把它加入有机聚合物中，通过和所要求的其它导电陶瓷粉相比，加入少量的导电粉则可能获得低的电阻率。结果，用搅拌和模压成型有机聚合物，容易生产出用于大电流电路的小尺寸热敏电阻器。

此外，由于导电陶瓷粉在化学方面经金属更稳定，比金属和碳黑更坚固和更耐热，所以能提供高稳定的热敏电阻器，它具有优良的机械强度，稳定的电阻率，在重复热循环时具有稳定特性，高出穿电压。本发明含WC的热敏电阻器，与含CB的热敏电阻器相比，具有较低的室温电阻率和随温度而变化的较大的电阻率变化率。

因为这些优点，本发明的热敏电阻器有效地用在要求较低电阻和耐高温的

情况，例如，用于防止由于二次电池的充放电电路短路而产生的过电流，防止由于以汽车门锁马达为代表的马达锁而产生的过电流，防止由于通讯电路短路而产生的过电流。

在第1实施例优选型中，用平均颗粒尺寸不小于 $0.1\mu\text{m}$ 的WC粉，避免了搅拌困难，用平均颗粒尺寸不大于 $10\mu\text{m}$ 的WC粉，获得具有低室温电阻率、大电阻率变化率和高击穿电压的热敏电阻器。

在第1实施例另一优选型中，选择诸如PVDF，聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、含离子键的聚合物或包含这些聚合物单体的共聚物作为有机聚合物，然后把该有机聚合物和WC搅拌，由此获得具有优良室温电阻率，电阻率变化率、击穿电压，重复性好可靠性高的热敏电阻器。

在本发明第1实施例又一优选型中，通过加入至少20vol%的WC，可获得低室温电阻率和高电阻率变化率的热敏电阻器通过限制最多加入50vol%的WC，保证容易搅拌和模压成型以便容易生产热敏电阻器。

按照本发明第2实施例，提供具有对应于模压成型PTC组合物尺寸的有机PTC热敏电阻器，具有稳定的电阻率，能有效地用于防止由于二次电池的充放电电路短路，以汽车门锁马达为代表的马达锁，或者无线电通讯电路或OA（办公室自动化）设备短路所产生的过流。

在第2实施例的一种优选型中，金属网的一部分露在PTC组合物的表面，因此，进一步降低初始电阻率，并且减缓热应力，提高机械强度，防止PTC组合物形变，防止产生皱折和电极破裂。

在第2实施例的另一优选型中，所用的金属网具有200到600目的网孔，由此，能容易和低成本冲压和切割获得叠层薄片。

在第2实施例的另一优选型中，从简单编织网，斜纹编织网，压平（弄平）的简单编织网，压平（弄平）的斜纹编织网中选择金属网，金属网在横截面高度上没有差别，因此，可能制备厚度进一步减薄的PTC元件，容易进行研磨操作，简化生产工艺。

在第2实施例的又一优选型中，利用化学镀、电镀、真空汽相淀积或火焰喷涂形成金属层，由此，降低初始电阻率。

在第2实施例的再一个优选型中，在包含嵌入金属网的PTC组合物的研磨表面上，形成金属层，由此，稳定表面电阻率，并且进一步降低表面电阻率。

在第2实施例的一个优选型中，用WC作为导电材料，由此获得电阻率、电阻率变化率、击穿电压、R-T特性的重复稳定性，可靠性都优良的PTC热敏电阻器。

虽然，结合特殊实施例详细地叙述了本发明，但是本领域技术人员显而易见，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可以进行各种变化和修改。

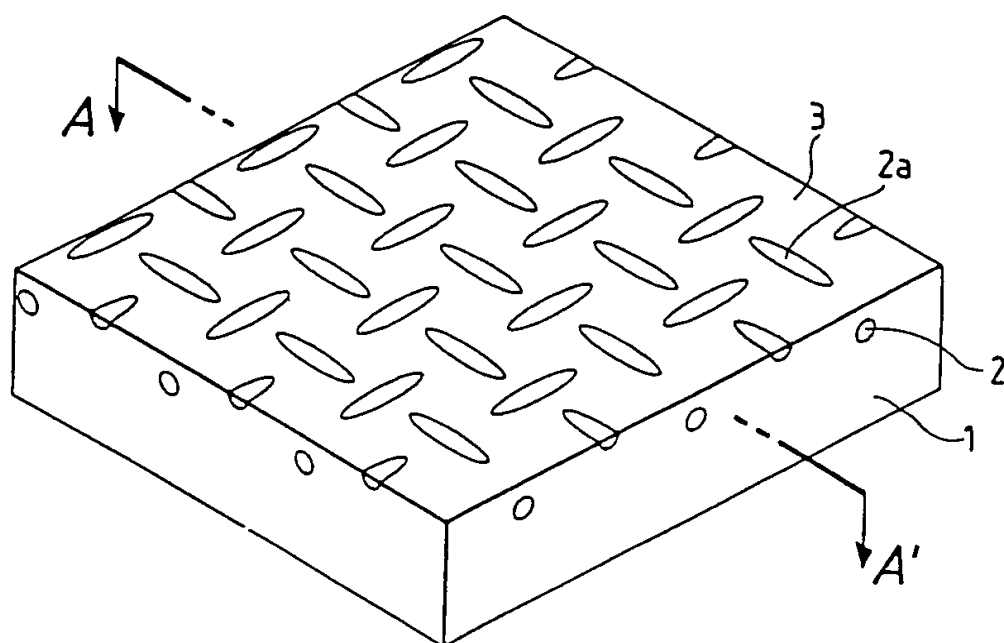


图 1a

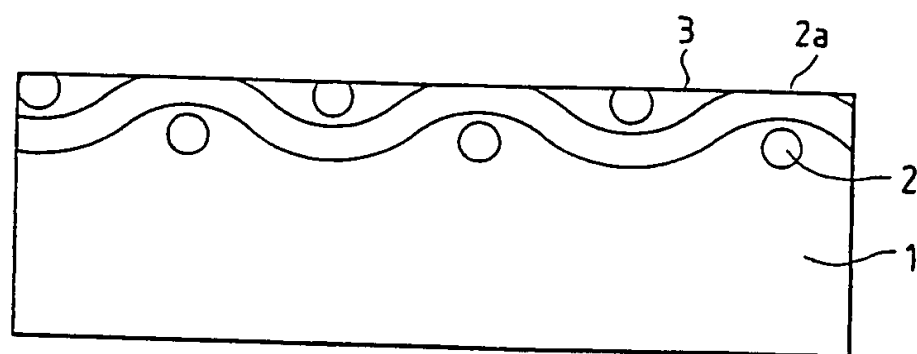


图 1b

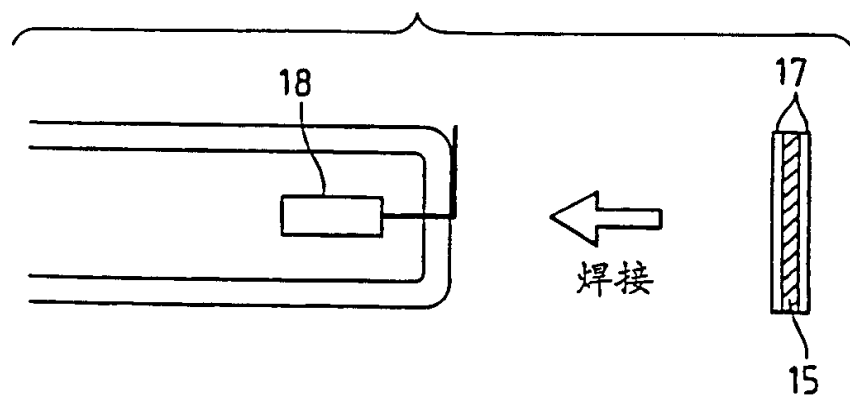
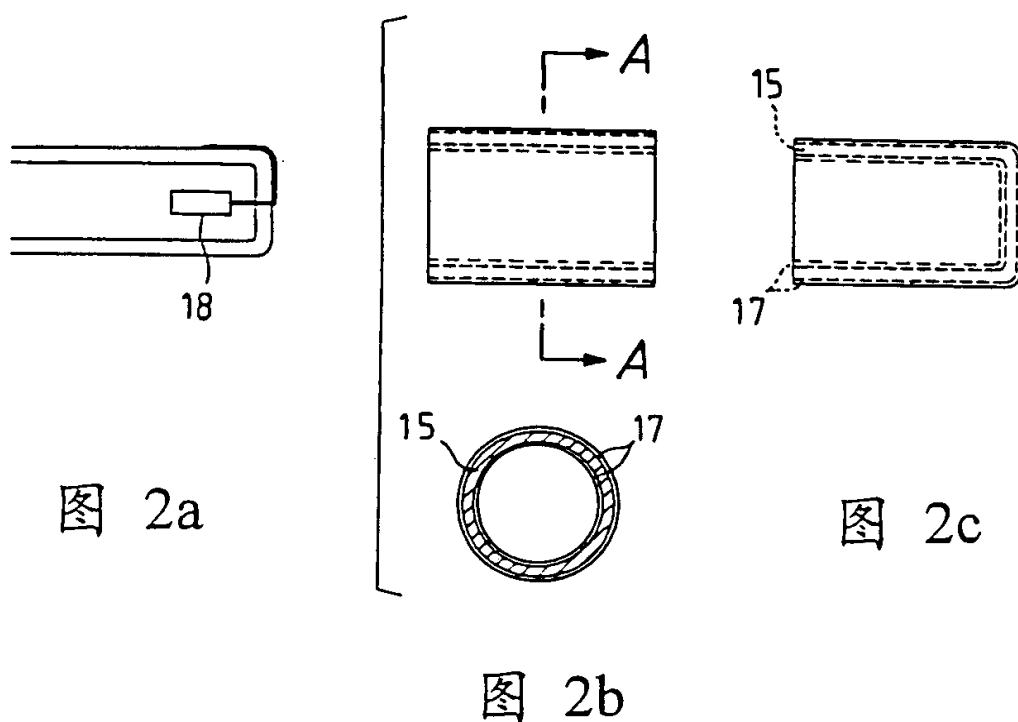


图 3

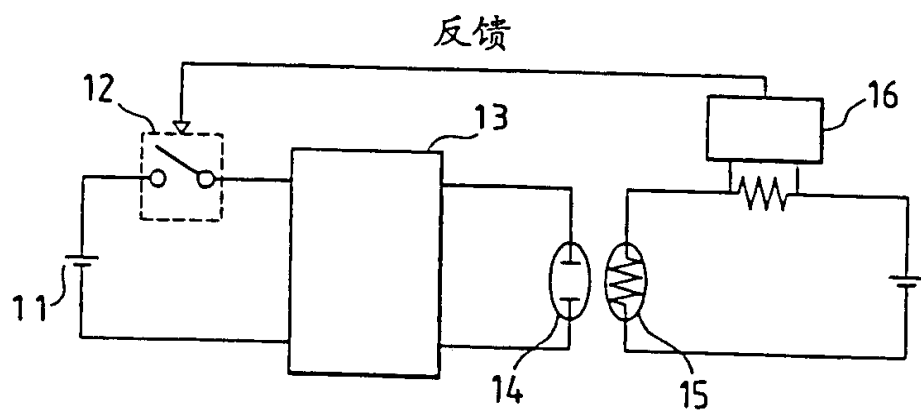


图 4

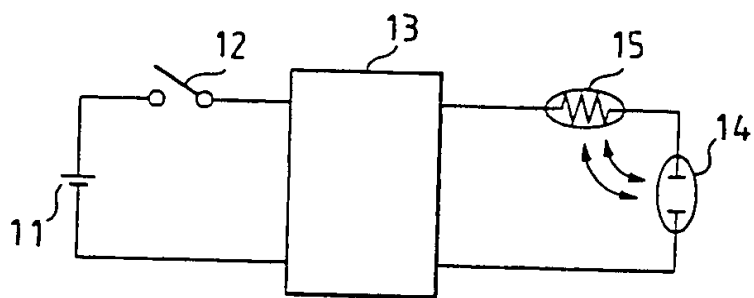


图 5

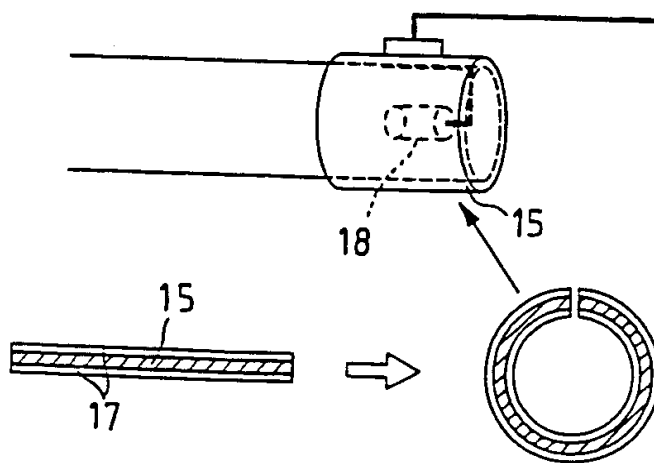


图 6

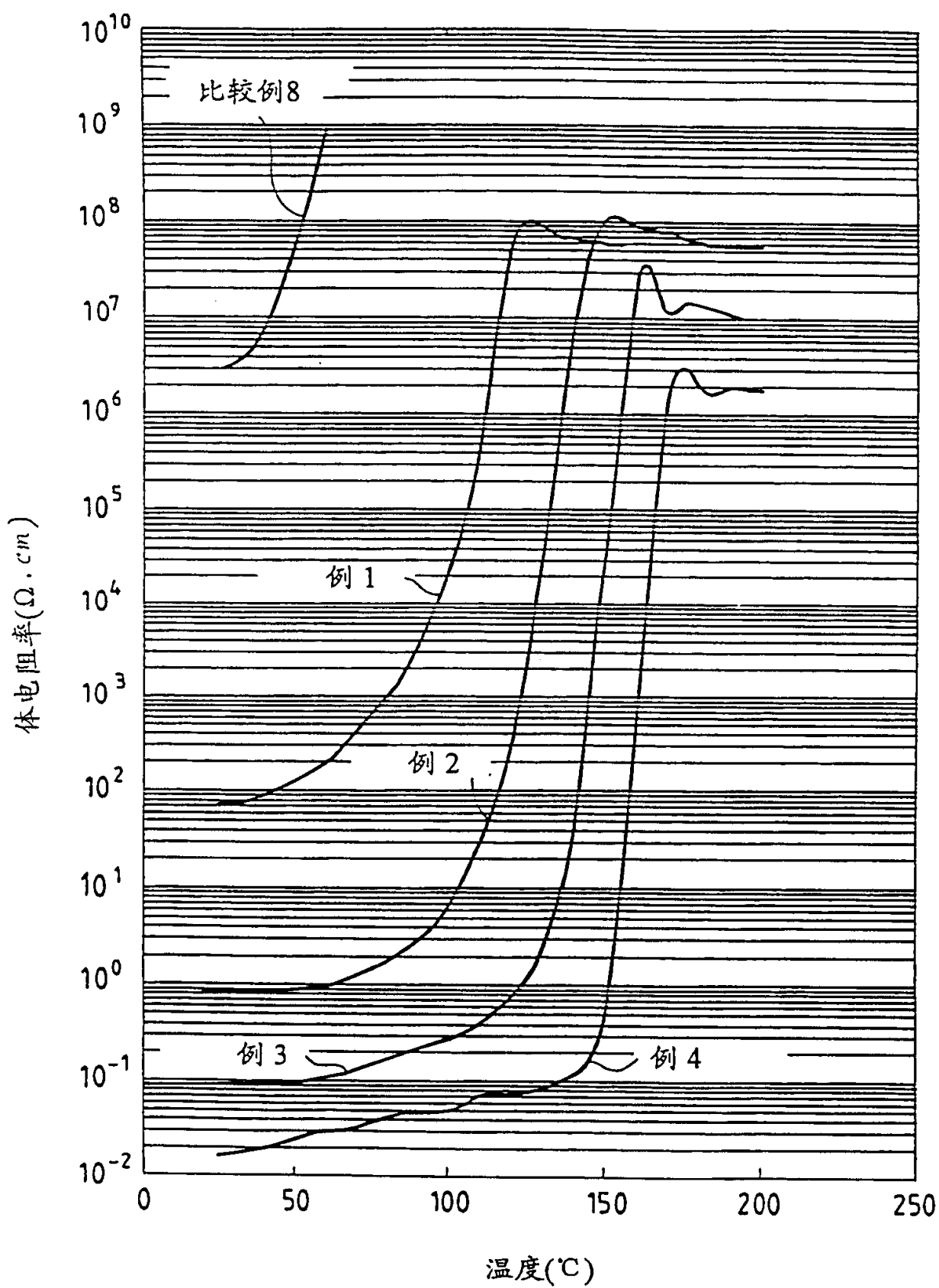


图 7

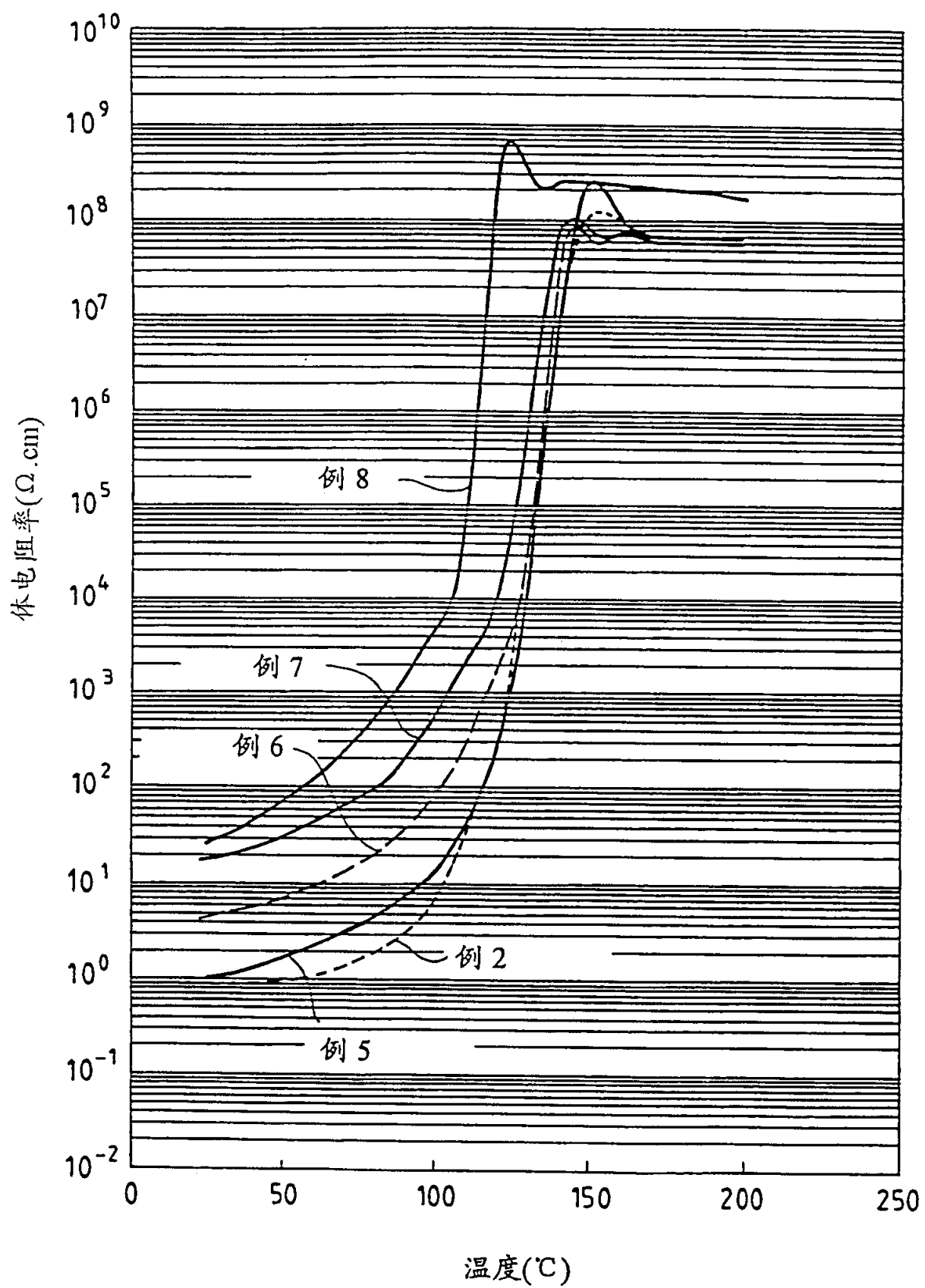


图 8

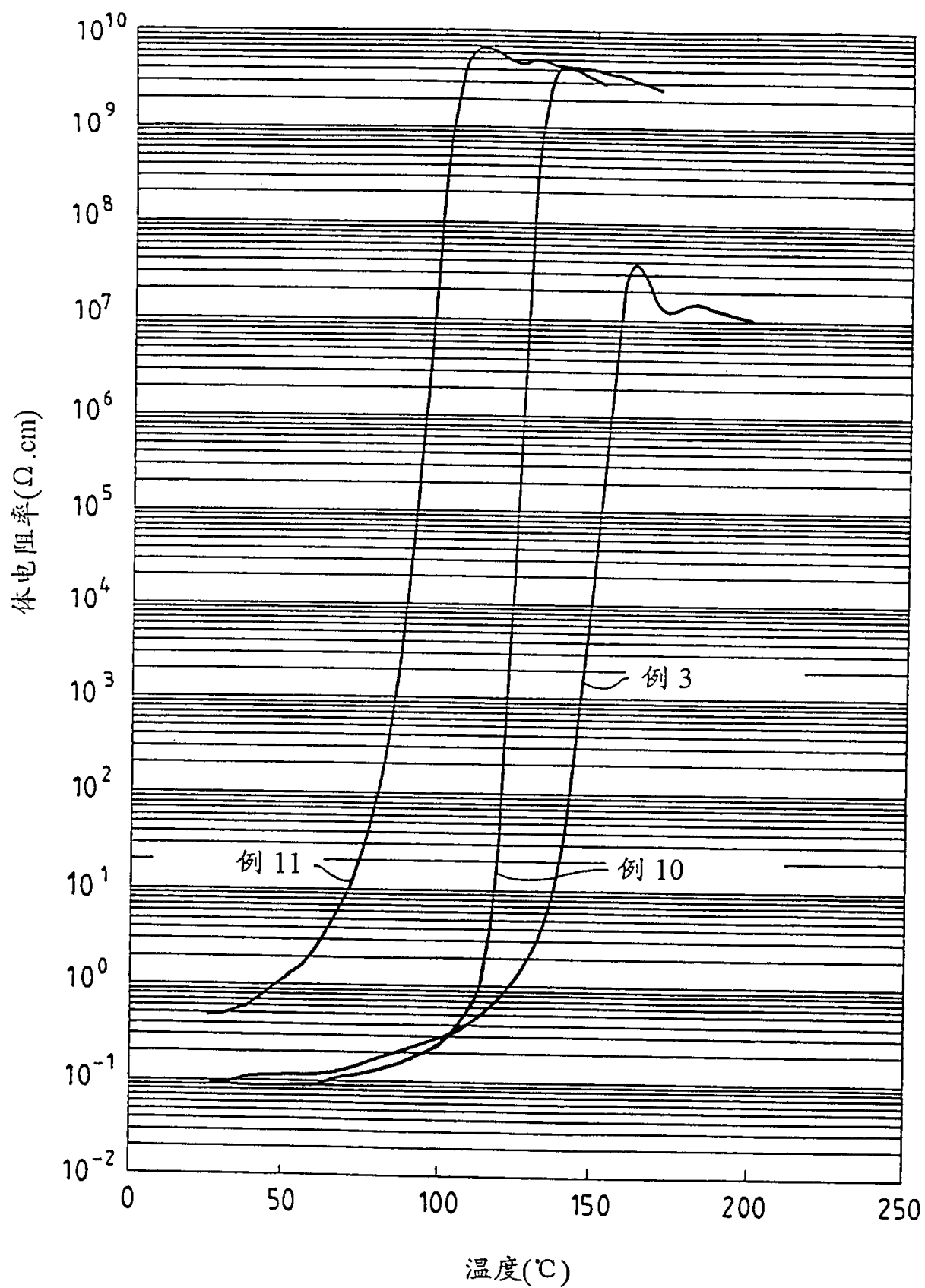


图 9

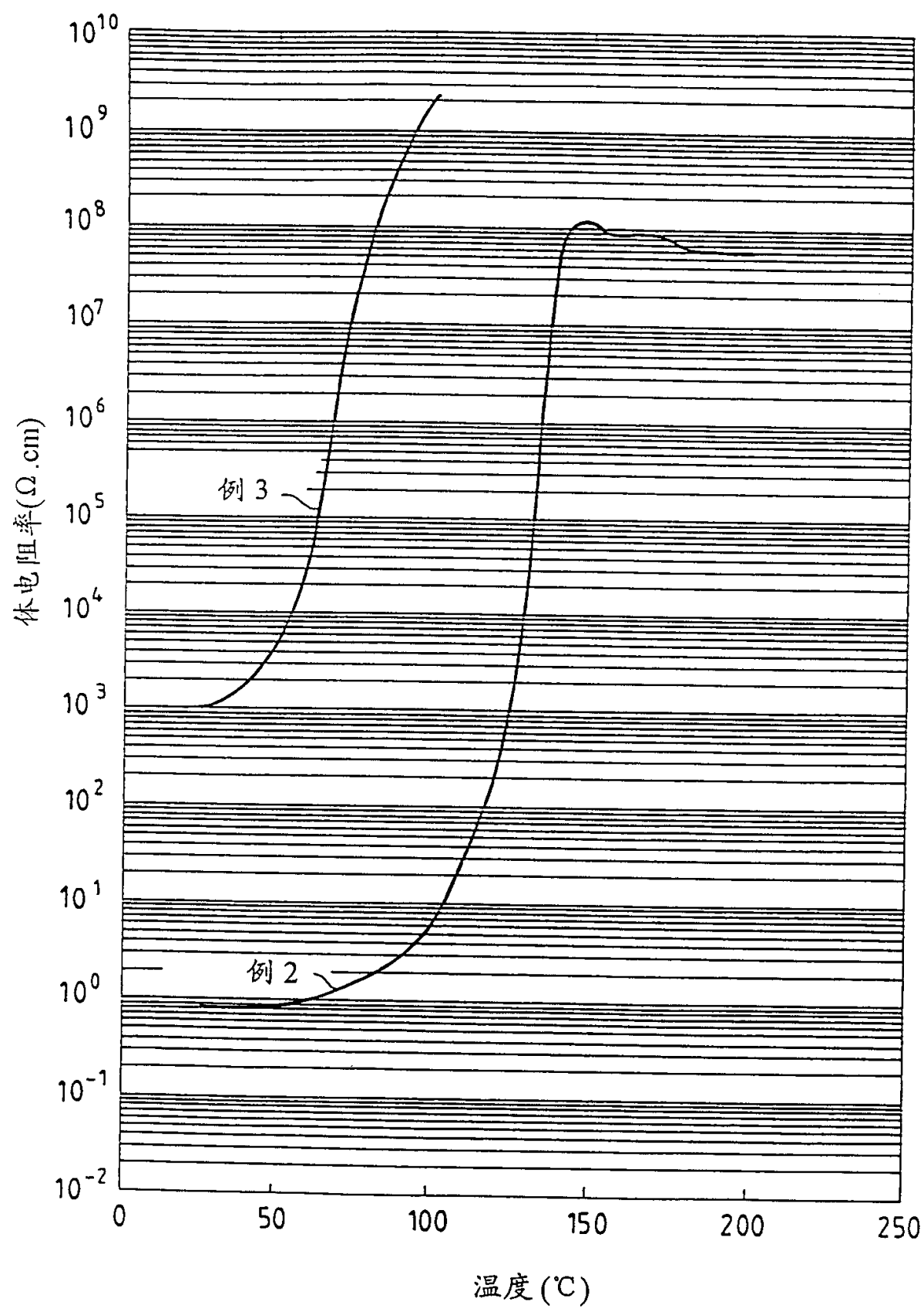


图 10

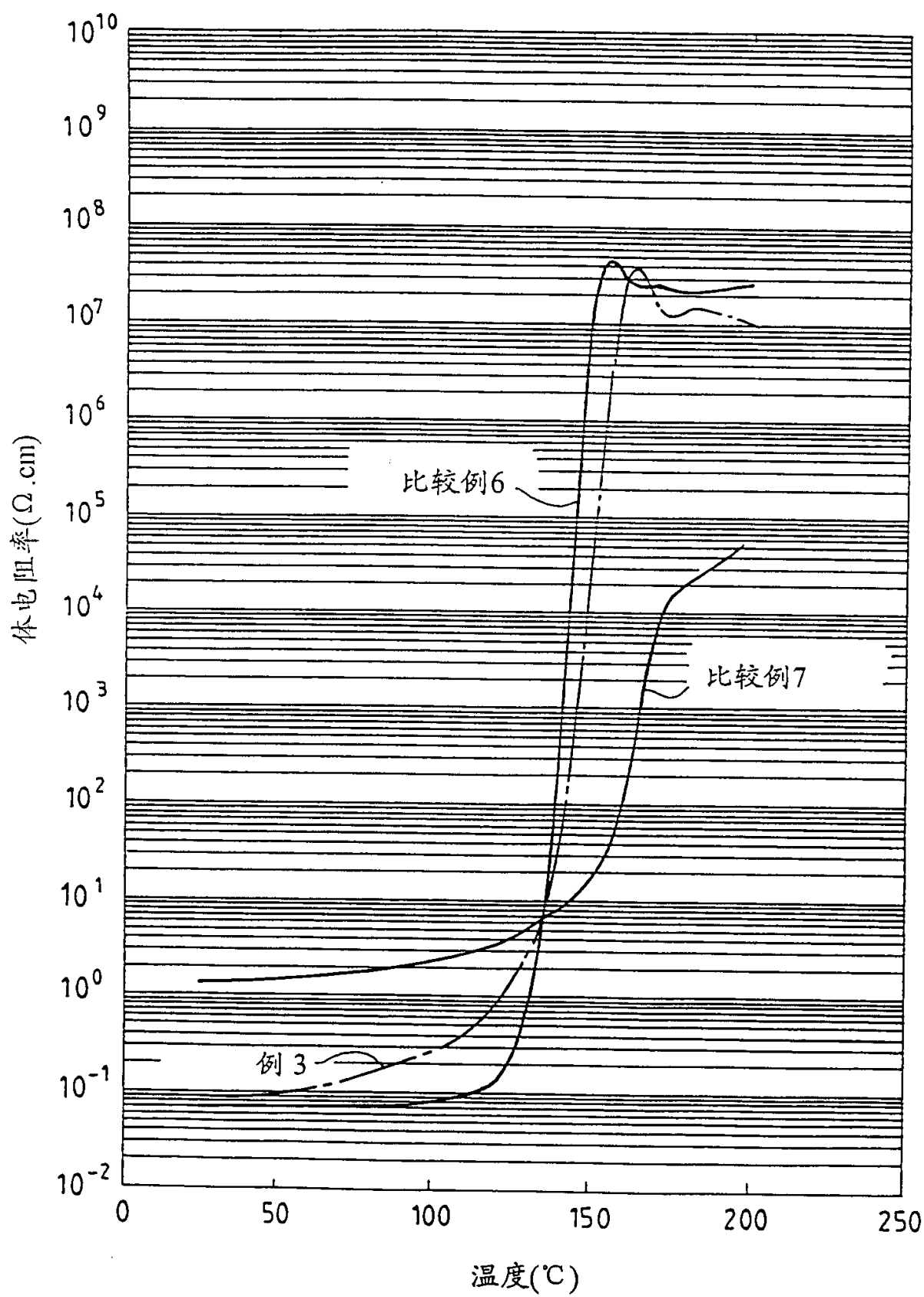


图 11

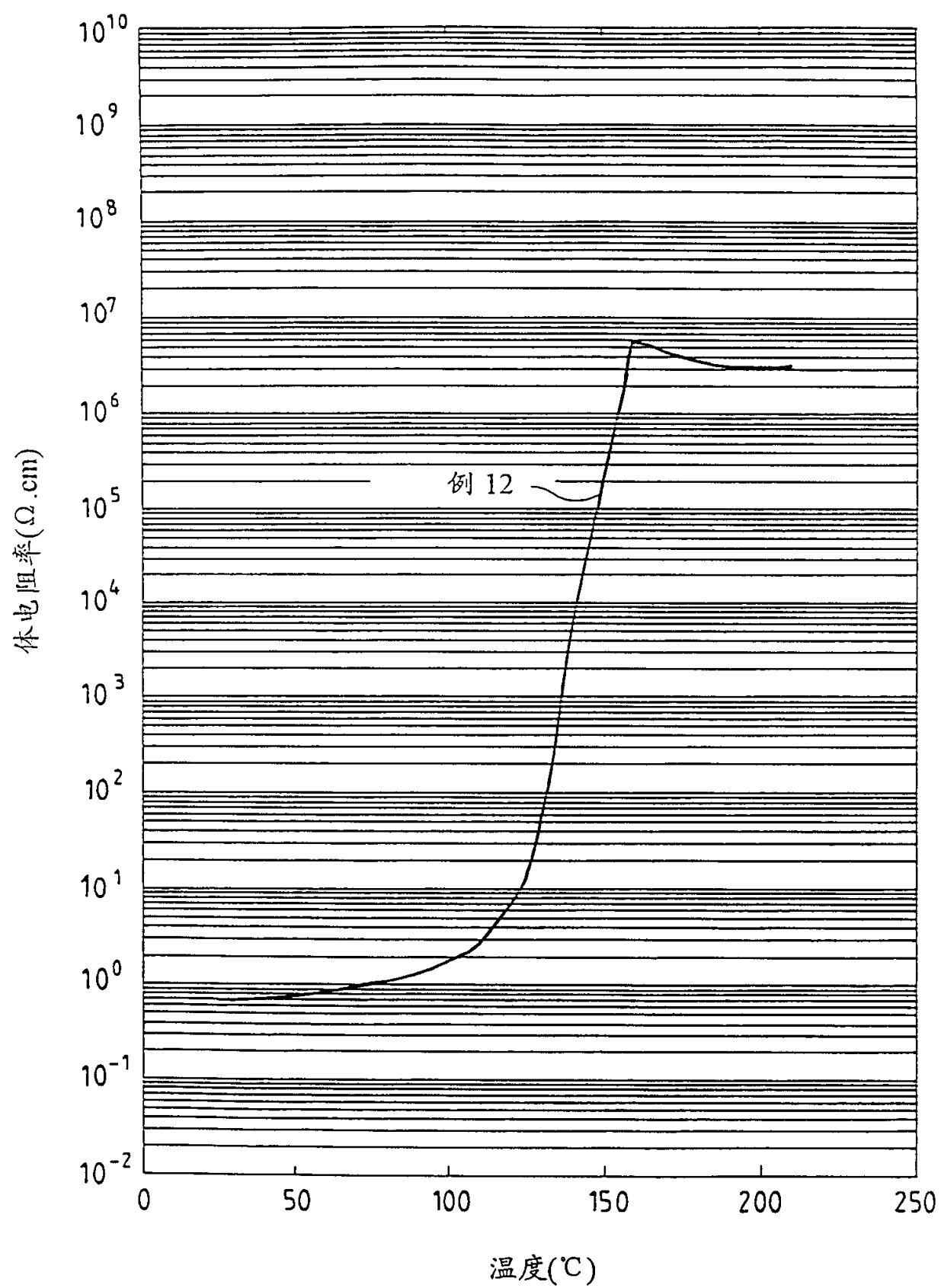


图 12

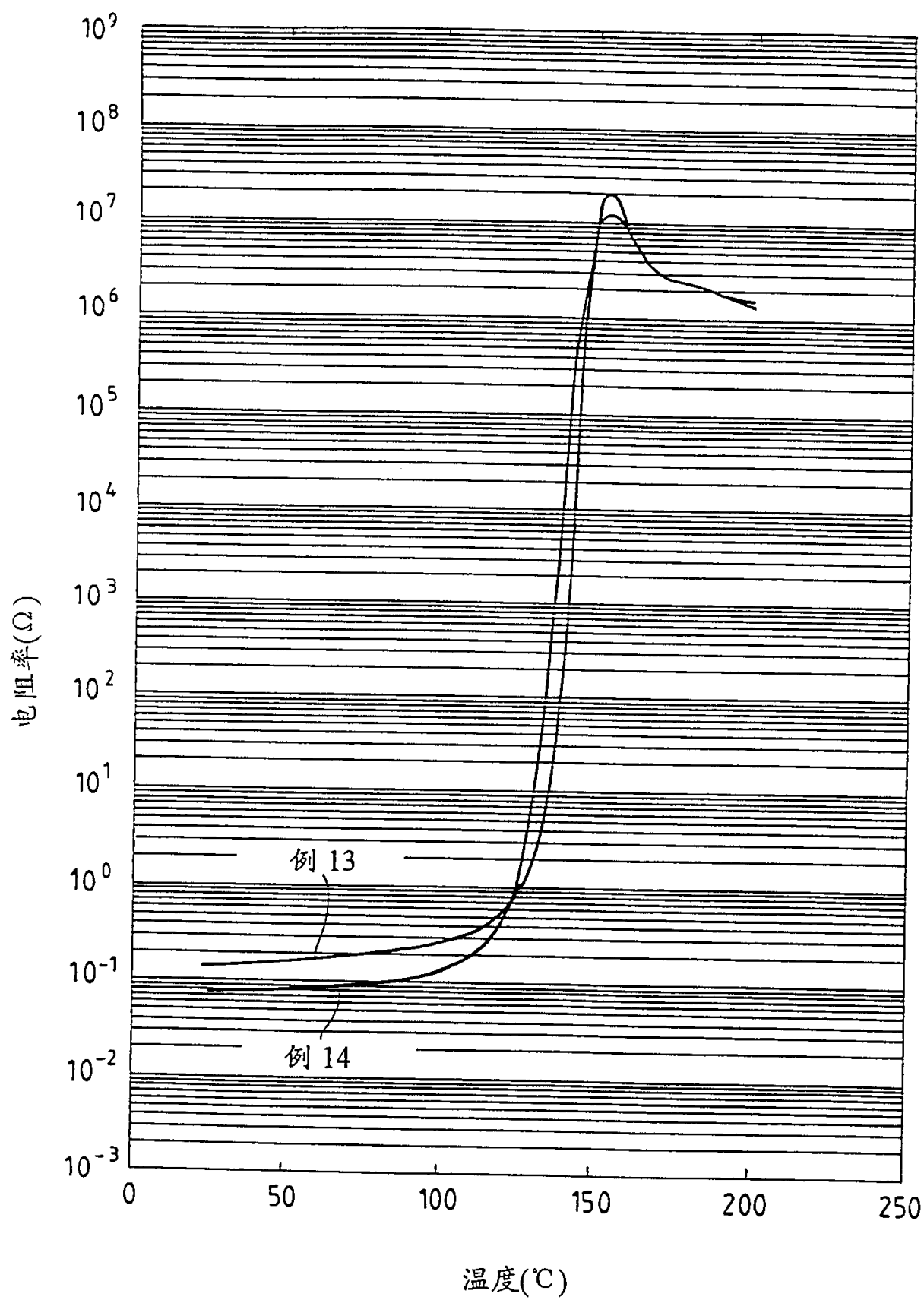


图 13

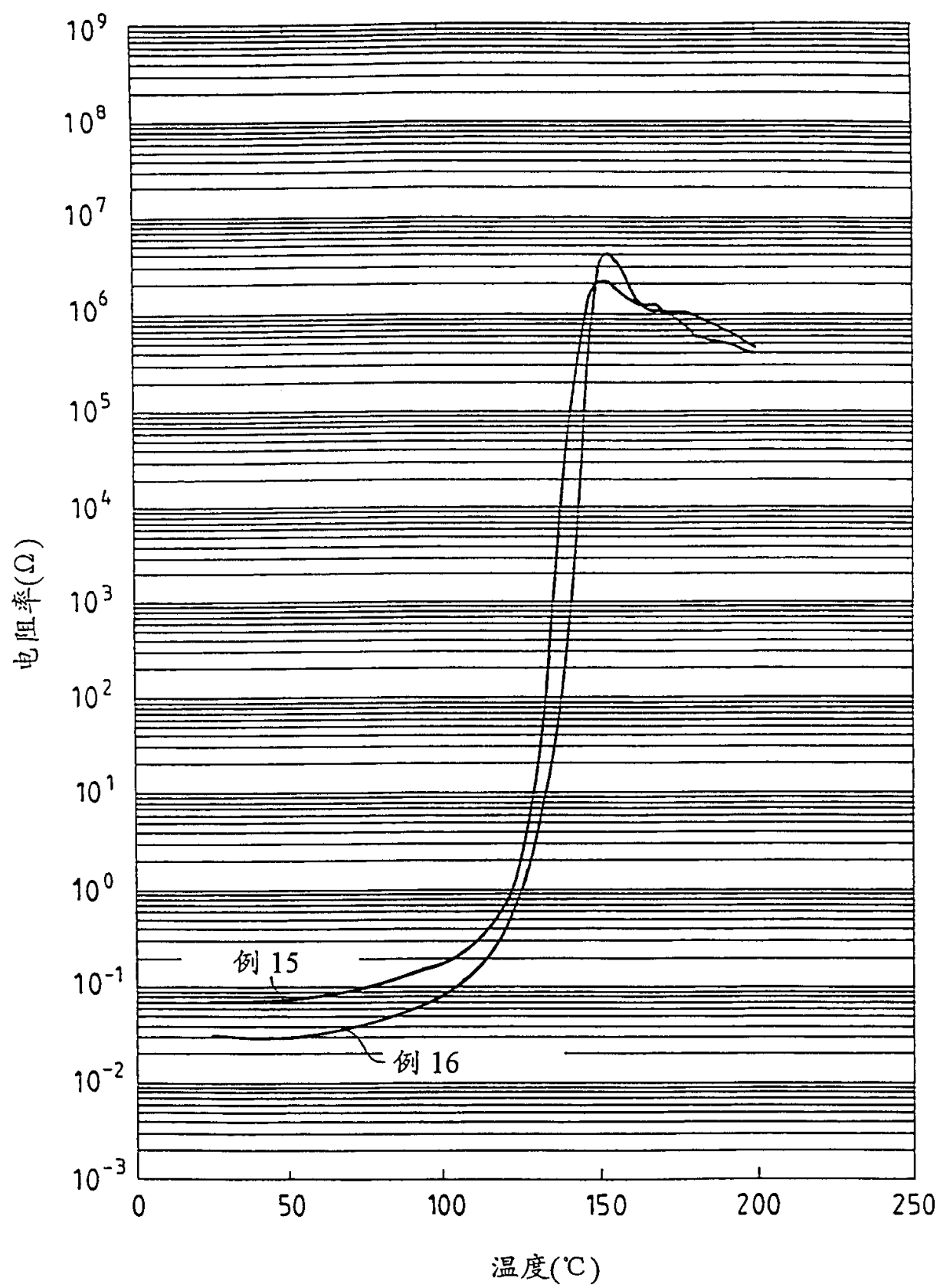


图 14

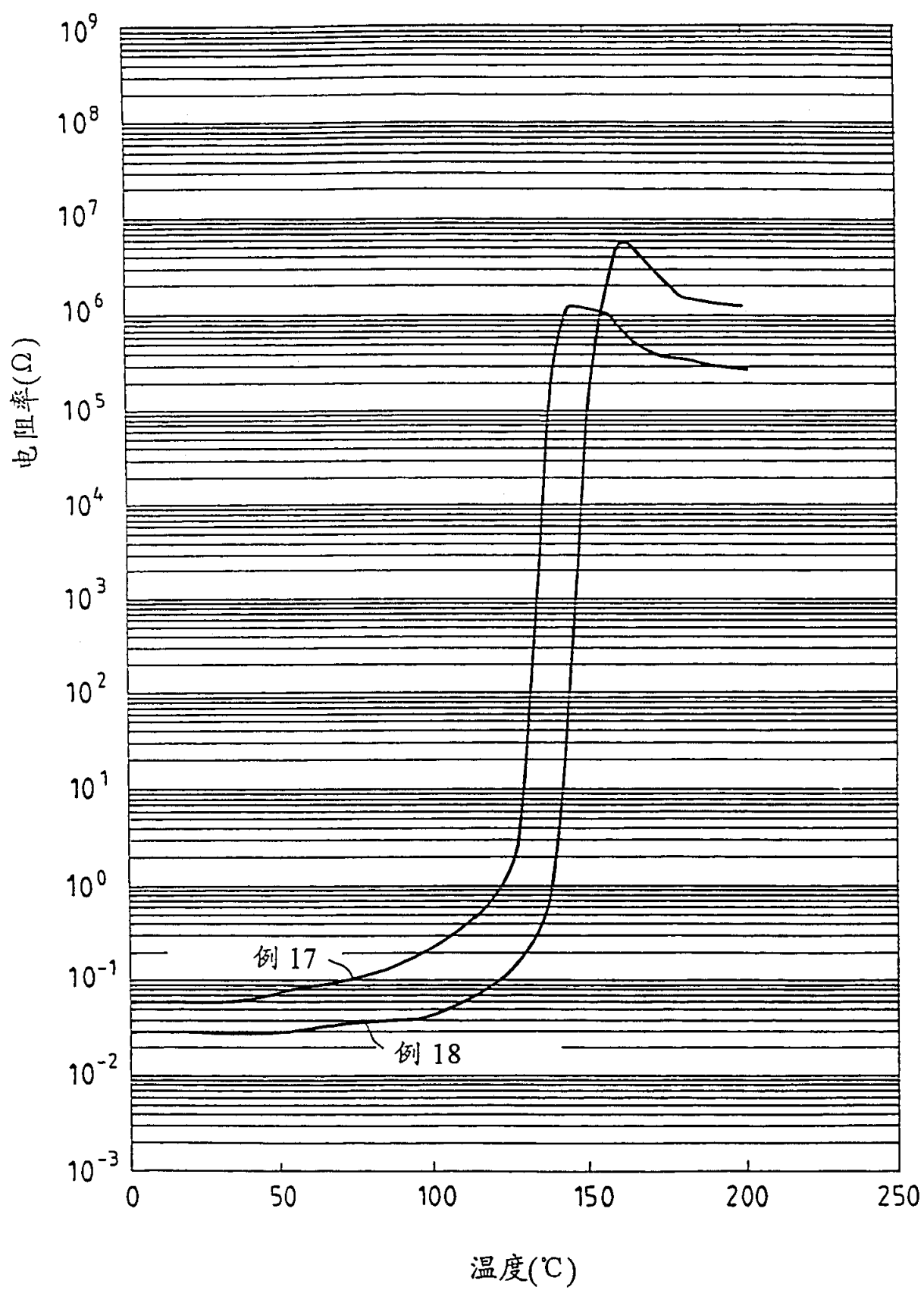


图 15

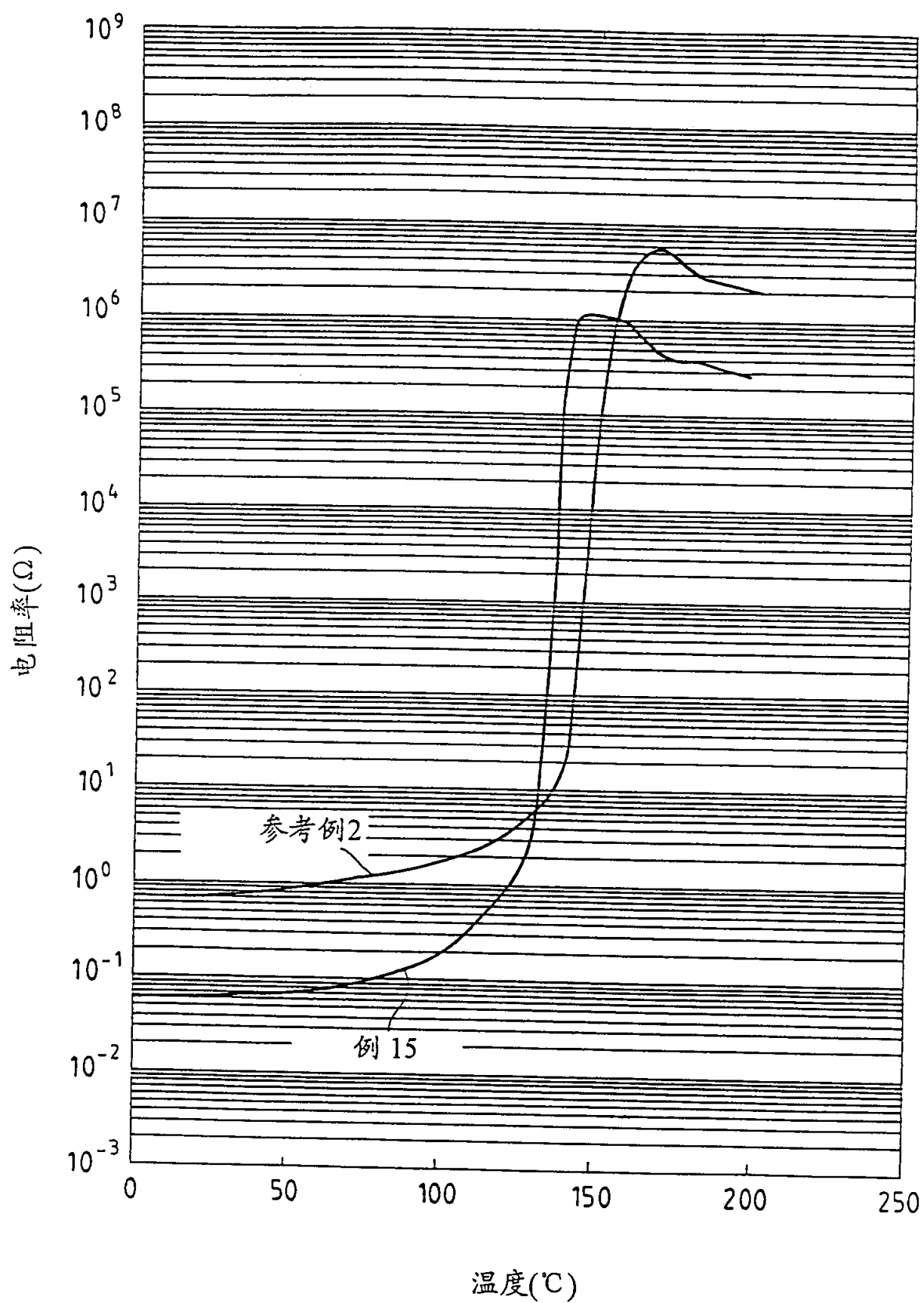


图 16

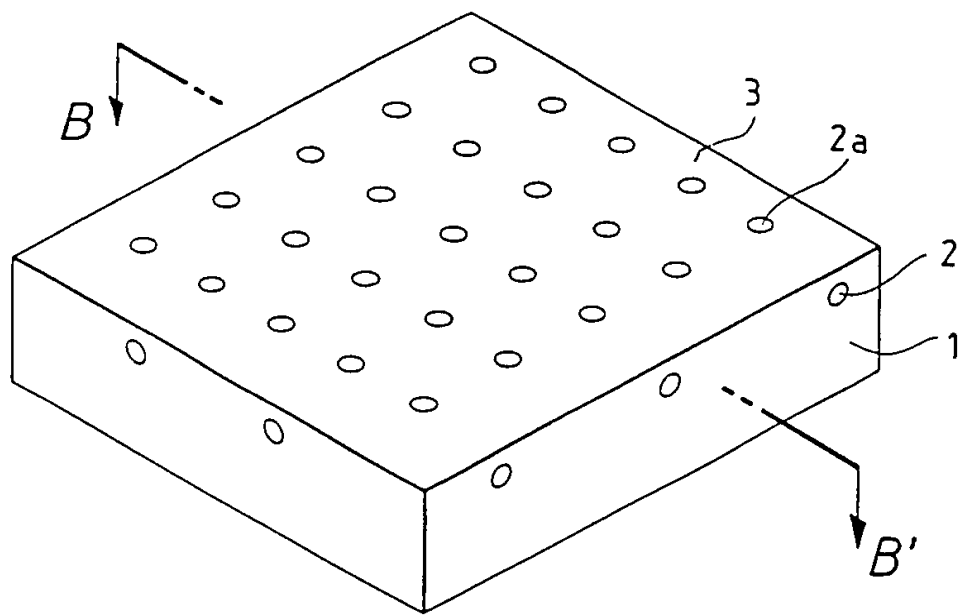


图 17a

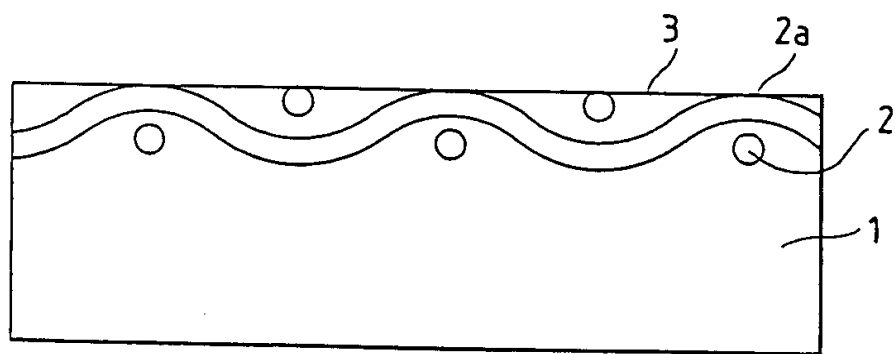


图 17b

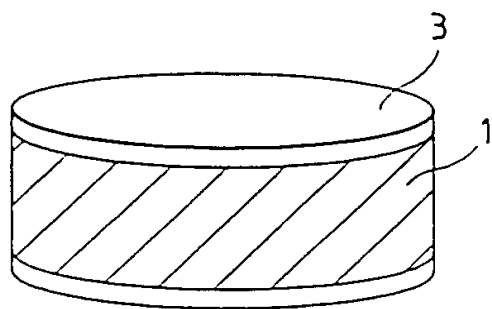


图 18a

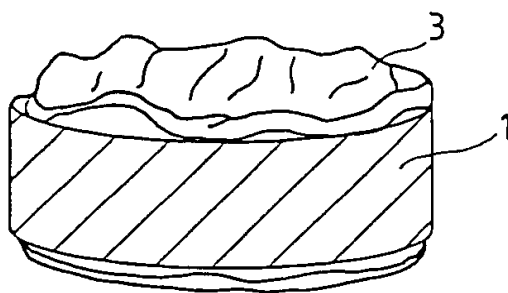


图 18b