(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 33 718 T2** 2006.02.02

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 815 569 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 33 718.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/03475**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 929 115.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/030443**
(86) PCT-Anmeldetag: **15.03.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **03.10.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.01.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **27.10.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***H01C 7/02*** (2006.01)
H01C 17/065 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
408769 **22.03.1995** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Tyco Electronics Corp., Middletown, Pa., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
WARTENBERG, F., Mark, San Jose, US; LAHLOUH, G., John, San Jose, US; TOTH, James, San Carlos, US

(54) Bezeichnung: **LEITFÄHIGE POLYMERZUSAMMENSETZUNG UND VORRICHTUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft leitende Polymer-Zusammensetzungen und elektrische Einrichtungen, die derartige Zusammensetzungen umfassen.

EINLEITUNG ZU DER ERFINDUNG

[0002] Leitende Polymer-Zusammensetzungen und elektrische Einrichtungen, die derartige umfassen, sind altbekannt. Derartige Zusammensetzungen umfassen eine polymerische Komponente und, darin verteilt, einen teilchenförmigen leitenden Füllstoff, wie beispielsweise schwarzer Kohlenstoff (Ruß) oder Metall. Leitende Polymer-Zusammensetzungen sind in den U.S. Patenten mit den Nummern 4.237.441 (van Konynenburg et al), 4.388.607 (Toy et al), 4.534.889 (van Konynenburg et al), 4.545.926 (Fouts et al), 4.560.498 (Horsma et al), 4.591.700 (Sopory), 4.724.417 (Au et al), 4.774.024 (Deep et al), 4.935.156 (van Konynenburg et al), 5.049.850 (Evans et al), 5.250.228 (Baigrie et al), 5.378.407 (Chandler et al), und 5.451.919 (Chu et al), und in der internationalen Anmeldung Nr. PCT/US95/07925 (Raychem Corporation, eingereicht am 7. Juni 1995) beschrieben.

[0003] Derartige Zusammensetzungen zeigen oft ein Verhalten mit einem positiven Temperaturkoeffizienten (Positive Temperature Coeffizient; PTC) auf, d. h. sie vergrößern sich in dem spezifischen Widerstand im Ansprechen auf eine Erhöhung in der Temperatur, allgemein über einen relativ kleinen Temperaturbereich. Die Temperatur, bei der diese Erhöhung auftritt, ist die Schalttemperatur T_s und kann als die Temperatur an dem Überschneidungspunkt von Verlängerungen der im Wesentlichen geraden Abschnitte eines Plots des Logs des Widerstands eines PTC Elements über der Temperatur, die auf jeder Seite des Abschnitts der Kurve liegen, die eine starke Änderung in der Neigung aufzeigt, definiert werden. Diese Erhöhung von dem spezifischen Widerstand bei 20°C (ρ_{20}) auf einen spezifischen Spitzenwiderstand (ρ_{peak}, d. h. der maximale spezifische Widerstand, den die Zusammensetzung über T_s aufzeigt, oder der spezifische Widerstand, den die Zusammensetzung bei einer spezifizierten Temperatur über T_s aufzeigt) ist die PTC Anomaliehöhe.

[0004] PTC leitende Polymer-Zusammensetzungen sind insbesondere zur Verwendung in elektrischen Einrichtungen, wie Schaltungsschutzeinrichtungen, Erwärmern, und Sensoren, die auf Änderungen in der Umgebungstemperatur, des Stroms, und/oder von Spannungsbedingungen ansprechen, geeignet. Für Schaltungsschutzeinrichtungs-Anwendungen ist es wünschenswert, dass die Zusammensetzung einen so niedrig wie möglichen spezifischen Widerstand und eine so hoch wie mögliche PTC Anomaliehöhe aufweist. Ein niedriger spezifischer Widerstand erlaubt die Herstellung von kleinen Einrichtungen, die einen niedrigen Widerstand aufweisen. Derartige Einrichtungen benötigen wenig Platz auf einer gedruckten Schaltungsplatine oder einem anderen Substrat und tragen einen geringen Widerstand zu einer elektrischen Schaltung während eines normalen Betriebs bei. Weil zusätzlich eine Bestrahlung, Wärmebehandlung, und andere Verarbeitungsschritte, die oft ein Teil der Herstellung der Einrichtung sind, den Widerstand erhöhen, ist ein Material mit einem geringen spezifischen Widerstand wünschenswert. Eine hohe PTC Anomaliehöhe erlaubt der Einrichtung die notwendige angelegte Spannung auszuhalten. Der spezifische Widerstand einer leitenden Polymer-Zusammensetzung kann verringert werden, indem eine größere Menge von leitendem Füllstoff hinzugefügt wird, aber dies verringert im Allgemeinen die PTC Anomalie. Eine mögliche Erläuterung für die Verringerung der PTC Anomalie ist, dass die Hinzufügung von einer größeren Menge von leitendem Füllstoff (a) die Menge des kristallinen Polymers, der zu der PTC Anomalie beiträgt, verringert oder (b) die polymerische Komponente physikalisch verstärkt und somit die Ausdehnung bei der Schmelztemperatur verringert.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Wir haben nun entdeckt, dass Zusammensetzungen, die einen geringen spezifischen Widerstand aufweisen, d. h. kleiner als 1,0 Ohm-cm, und eine hohe PTC Anomalie, d. h. einer Änderung im spezifischen Widerstand von wenigstens 10^4, hergestellt werden können, indem eine relativ hohe Menge eines spezifischen Rußes mit einem kristallinen Polymer gemischt wird.

[0006] Somit stellt diese Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer leitenden Polymer-Zusammensetzung bereit, die

(1) eine spezifische Leitfähigkeit (bzw. einen spezifischen Widerstand) von weniger als 100 Ohm-cm bei

20°C aufweist, und
(2) umfasst (i) höchstens 64 Volumen-% der gesamten Zusammensetzung aus einer polymerischen Komponente mit einer Kristallinität von wenigstens 20% und einem Schmelzpunkt T_m und ii) wenigstens 36 Volumen-% der gesamten Zusammensetzung aus einem leitenden Partikelfüllstoff, der Ruß umfasst, wobei der Ruß eine DBP Zahl von 60 bis 120 cm^3/100 g umfasst,

wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
(A) Vermischen der polymerischen Komponente und des Füllstoffs in einem ersten Schritt bei einer Temperatur, die größer als T_m ist, um ein erstes Gemisch mit einem spezifischen Energieverbrauch S_1 und einer PTC Anomalie von 20°C bis (T_m + 5°C) PTC_1 zu bilden,
(B) Abkühlen des ersten Gemischs, und
(C) Vermischen des ersten Gemischs in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur, die größer als T_m ist, um ein abschließendes Gemisch mit einem spezifischen Energieverbrauch, der wenigstens 1,2 S_1 ist, und einer PTC Anomalie von 20°C bis (T_m + 5°C), die wenigstens 1,2 PTC_1 ist, zu ergeben.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0007] Die Figur ist eine Draufsicht auf eine elektrische Einrichtung der Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die polymerische Komponente der Zusammensetzung umfasst ein oder mehrere kristalline Polymere und weist eine Kristallinität von wenigstens 20%, vorzugsweise wenigstens 30%, insbesondere wenigstens 40%, wie gemessen durch ein differenzielles Scan-Calorimeter, auf. Für einige Anwendungen kann es wünschenswert sein den kristallinen Polymerer (die kristallinen Polymere) mit ein oder mehreren zusätzlichen Polymeren, z. B. einem Elastomer oder einem amorphen thermoplastischen Polymer, zu vermischen, um spezifische physikalische oder thermische Eigenschaften, z. B. eine Flexibilität oder eine maximale Aussetzungstemperatur, zu erreichen. Es wird bevorzugt, dass die polymerische Komponente Polyäthylen, z. B. Polyäthylen mit hoher Dichte, Polyäthylen mit mittlerer Dichte, Polyäthylen mit niedriger Dichte, lineares Polyäthylen mit niedriger Dichte, oder eine Vermischung von zwei oder mehreren von diesen Polyäthylenen umfasst. Polyäthylen mit hoher Dichte, das eine Dichte von wenigstens 0,94 g/cm^3, allgemein 0,95 bis 0,97 g/cm^3, aufweist, wird besonders bevorzugt. Die polymerische Komponente umfasst höchstens 64 Volumen-%, vorzugsweise höchstens 62 Volumen-%, insbesondere höchstens 60 Volumen-%, insbesondere höchstens 58 Volumen-% des gesamten Volumens der Zusammensetzung. Die polymerische Komponente weist eine Schmelztemperatur auf, wie durch die Spitze des Endoterms eines differenziellen Scan-Calorimeters gemessen, von T_m auf. Wenn mehr als eine Spitze vorhanden ist, wird T_m als die Temperatur der höchsten Temperaturspitze definiert. Bevorzugten Polyäthylen mit einer hohen Dichte weist eine Schmelztemperatur von ungefähr 135°C auf.

[0009] Verteilt in der polymerischen Komponente ist ein leitender Partikelfüllstoff, der Ruß umfasst. Für einige Anwendungen können auch andere leitende Partikelmaterialien, wie Graphit, Metall, Metalloxyd, leitendes beschichtetes Glas oder Keramikkugeln, ein leitender Partikelpolymer, oder eine Kombination von diesen vorhanden sein. Derartige leitende Partikelfüllstoffe können in der Form von Pulver, Kugeln, Flocken, oder Fasern sein. Es wird jedoch bevorzugt, dass der Partikelfüllstoff im Wesentlichen aus Ruß besteht, der eine DBP Zahl von 60 bis 120 cm^3/100 g, vorzugsweise 60 bis 100 cm^3/100 g, insbesondere 60 bis 90 cm^3/100 g, insbesondere 65 bis 85 cm^3/100 g, aufweist. Die DBP Zahl ist eine Anzeige über die Menge der Struktur des Rußes und wird durch das Volumen von n-Dibutyl-Phthalat (DBP) absorbiert durch eine Einheitsmasse von Ruß bestimmt. Dieser Test ist in ASTM D2414-93 beschrieben. Die Menge des leitenden Füllstoffs, die benötigt wird, basiert auf der erforderlichen spezifischen Leitfähigkeit der Zusammensetzung und der Leitfähigkeit des leitenden Füllstoffs selbst. Für Zusammensetzungen der Erfindung umfasst der leitende Füllstoff wenigstens 36 Volumen-%, vorzugsweise wenigstens 38 Volumen-%, insbesondere wenigstens 40 Volumen-% des Gesamtvolumens der Zusammensetzung.

[0010] Die leitende Polymer-Zusammensetzungen kann zusätzliche Komponenten wie Antioxidationsmittel, Inert-Füllstoffe, nichtleitende Füllstoffe, strahlungs-vernetzende Stoffe (oft bevorzugt als Prorads oder vernetzungs Verbesserer), Stabilisatoren, Dispersionsmittel, Kopplungsmittel, Säure-Scavengers (z. B. $CaCO_3$), oder andere Komponenten umfassen. Diese Komponenten umfassen im Allgemeinen höchstens 20 Volumen-% der gesamten Zusammensetzung.

[0011] Die Zusammensetzung weist einen spezifischen Widerstand bei 20°C, ρ_{20}, von höchstens 100 Ohm-cm, vorzugsweise höchstens 10 Ohm-cm, insbesondere höchstens 5 Ohm-cm, weiter insbesondere

höchstens 1,0 Ohm-cm, insbesondere höchstens 0,9 Ohm-cm, weiter insbesondere höchstens 0,8 Ohm-cm auf.

[0012] Die Zusammensetzung zeigt ein Verhalten mit einem positiven Temperaturkoeffizienten (Positive Temperature Coeffizient; PTC) auf, d. h. sie zeigt eine starke Erhöhung in dem spezifischen Widerstand mit der Temperatur über einem relativ kleinen Temperaturbereich auf. Der Ausdruck „PTC" wird verwendet, um eine Zusammensetzung oder Einrichtung zu bezeichnen, die einen R_{14} Wert von wenigstens 2,5 und/oder einen R_{100} Wert von wenigstens 10 aufweist und es wird bevorzugt das die Zusammensetzung oder Einrichtung einen R_{30} Wert von wenigstens 6 aufweisen sollte, wobei R_{14} das Verhältnis der spezifischen Widerstände an dem Ende und an dem Beginn eines 14°C Bereichs ist, R_{100} das Verhältnis der spezifischen Widerstände an dem Ende und dem Beginn eines 100°C Bereichs ist, und R_{60} das Verhältnis der spezifischen Widerstände an dem Ende und dem Beginn eines 30°C Bereichs ist. Zusammensetzungen der Erfindung zeigen eine PTC Anomalie bei wenigstens einer Temperatur über dem Bereich von 20°C bis (T_m+ 5°C) von wenigstens 10^4, vorzugsweise wenigstens $10^{4,5}$, insbesondere wenigstens 10^5, insbesondere wenigstens $10^{5,5}$, d. h. der log[Widerstand bei(T_m + 5°C)/Widerstand bei 20°C] ist wenigstens 4,0, vorzugsweise wenigstens 4,5, insbesondere wenigstens 5,0, insbesondere wenigstens 5,5. Wenn der maximale Widerstand bei einer Temperatur T_x erzielt wird, die unter (T_m + 5°C) ist, dann wird die PTC Anomalie durch den log(Widerstand bei T_x/Widerstand bei 20°C) bestimmt. Um sicherzustellen, dass die Effekte der Verarbeitung wird der thermischen Geschichte neutralisiert werden, sollte wenigstens ein thermischer Zyklus von 20°C auf (T_m + 5°C) und zurück auf 20°C ausgeführt werden, bevor die PTC Anomalie gemessen wird.

[0013] Während eine Dispersion (Verteilung) des leitenden Füllstoffs und von anderen Komponenten in der polymerischen Komponente durch irgendeine geeignete Einrichtung zum Mischen erreicht werden kann, einschließlich einer Lösungsmittel-Mischung, wird bevorzugt, dass die Zusammensetzung unter Verwendung eines Schmelzverarbeitungsgeräts, einschließlich von Mischern, die durch derartige Hersteller wie Brabender, Moriyama und Banbury hergestellt werden, und unter Verwendung eines kontinuierlichen Zusammensetzungsherstellungsgeräts, wie Extruder mit einer sich gemeinsam drehenden oder entgegengesetzt drehenden Zwillingsschnecke, in der Schmelze verarbeitet wird. Vor der Vermischung können die Komponenten der Zusammensetzung in einem Vermischer, beispielsweise einem Henschel™ Vermischer, vermischt werden, um die Gleichförmigkeit des Gemischs zu verbessern, das in das Mischgerät hineingeladen wird. Zusammensetzungen der Erfindung können durch Verwendung eines einzelnen Schmelzvermischschritts hergestellt werden, aber vorzugsweise werden sie durch ein Verfahren hergestellt, bei dem zwei oder mehrere Mischschritte vorhanden sind. Jeder Mischschritt erfordert, dass die Zusammensetzung bei einer Temperatur größer als T_m gemischt wird. Es wird bevorzugt, dass die Mischtemperatur so gering wie möglich ist, z. B. bei einer Temperatur von höchstens (T_m + 100°C), vorzugsweise höchstens (T_m + 50°C), insbesondere höchstens (T_m + 30°C). Zwischen jedem Mischschritt wird die Zusammensetzung auf eine Temperatur abgekühlt, die höchstens (T_m – 30°C), vorzugsweise höchstens (T_m – 40°C), z. B. Raumtemperatur, ist. Während oder nach dem Kühlschritt kann die Zusammensetzung granuliert, als Pulver verarbeitet, pulverisiert oder anders zerkleinert werden, um die Leichtigkeit zu verbessern, mit der sie an das Mischgerät für den nächsten Mischschritt hinzugefügt wird. Während jedes Mischschritts wird der spezifische Energieverbrauch (SEC), d. h. die Gesamtmenge der Arbeit in MJ/kg, die in die Zusammensetzung während des Mischprozesses gebracht wird, aufgezeichnet. Der gesamte SEC für eine Zusammensetzung, die in zwei oder mehreren Schritten gemischt worden ist, ist die Gesamtheit von jedem der Schritte. Somit werden die polymerische Zusammensetzung und der Füllstoff, sowie irgendwelche zusätzlichen Komponenten, in einem ersten Schritt bei einer Temperatur größer als T_m gemischt, um ein erstes Gemisch zu bilden, das einen spezifischen Energieverbrauch S_1 aufweist. Nachdem das erste Gemisch abgekühlt ist, wird es in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur größer als T_m gemischt. Der SEC der Zusammensetzung nach dem zweiten Schritt ist wenigstens 1,2 S_1, vorzugsweise wenigstens 1,3 S_1, vorzugsweise wenigstens 1,5 S_1. Die PTC Anomalie der Zusammensetzung nach dem ersten Schritt über dem Temperaturbereich 20°C bis (T_m + 5°C) ist PTC_1, während die PTC Anomalie nach dem zweiten Schritt über dem gleichen Bereich wenigstens 1,2 PTC_1, vorzugsweise wenigstens 1,3 PTC_1, vorzugsweise wenigstens 1,4 PTC_1 ist. Zwischen dem ersten und dem zweiten Schritt kann das erste Gemisch bei einer Temperatur größer als T_m gemischt und ein oder mehrere Male abgekühlt werden, um insgesamt drei oder mehr Mischschritte zu ergeben. Ein derartiger Mehrfach-Mischprozess führt zu einer Zusammensetzung, die einen relativ geringen spezifischen Widerstand aufweist, d. h. kleiner als 100 Ohm-cm, vorzugsweise kleiner als 10 Ohm-cm, insbesondere weniger als 5 Ohm-cm, insbesondere weniger als 1,0 Ohm-cm, während eine geeignet hohe PTC Anomalie aufrechterhalten wird, d. h. wenigstens 10^4, vorzugsweise wenigstens $10^{4,5}$, insbesondere wenigstens 10^5.

[0014] Nach dem Mischen kann die Zusammensetzung durch irgendein geeignetes Verfahren in der Schmelze geformt werden, z. B. durch eine Schmelz-Extrudierung, eine Spritzguss-Formung, eine Kompressions-For-

mung, und eine Sinterung, um ein Widerstandselement mit dem leitenden Polymer zu erzeugen. Für viele Anwendungen ist es wünschenswert, dass die Zusammensetzung in eine Schicht extrudiert wird, von der das Element geschnitten, gewürfelt oder ansonsten entfernt werden kann. Das Element kann irgendeine Form aufweisen, z. B. rechteckförmig, quadratisch, kreisförmig oder ringförmig. In Abhängigkeit von der beabsichtigten Endverwendung kann die Zusammensetzung verschiedene Verarbeitungstechniken durchlaufen, z. B. eine Vernetzung oder eine Wärmebehandlung nach der Formung. Eine Vernetzung kann durch chemische Mittel oder durch eine Bestrahlung, z. B. unter Verwendung eines Elektronenstrahls oder einer Co^{60} γ Bestrahlungsquelle, erreicht werden und kann entweder vor oder nach der Anbringung der Elektrode durchgeführt werden. Ein besonders bevorzugtes Verfahren, bei dem die Einrichtungen aus einem Laminat vor einer Vernetzung geschnitten werden, ist in der U.S. Anmeldung Nr. 08/408.768 (Toth et al, eingereicht am 22. März 1995) offenbart. Der Grad einer Vernetzung hängt von der erforderlichen Anwendung für die Zusammensetzung ab, ist aber allgemein geringer als das Äquivalent von 200 Mrads, und ist vorzugsweise wesentlich geringer, d. h. von 1 bis 20 Mrads, vorzugsweise von 1 bis 15 Mrads, vorzugsweise von 2 bis 10 Mrads. Derartige niedrige Vernetzungsgrade sind besonders nützlich für Anwendungen, bei denen eine Einrichtung einer relativ geringen Spannung, d. h. kleiner als 60 Volt, ausgesetzt wird. Es ist festgestellt worden, dass mit einer Erhöhung in der Menge des Rußes, der in der Zusammensetzung vorhanden ist, die Menge der Vernetzung, die benötigt wird, um die maximale PTC Anomalie zu erreichen, abnimmt. Somit wird für eine elektrische Stabilität bevorzugt, dass Einrichtungen der Erfindung, die wenigstens 36 Volumen-% Ruß enthalten, auf das Äquivalent von weniger als 10 Mrads vernetzt werden.

[0015] Die Zusammensetzungen können verwendet werden, um elektrische Einrichtungen zu erstellen, z. B. Schaltungsschutzeinrichtungen, Erwärmer, Sensoren, oder Widerstände, bei denen ein Element, das aus der leitenden Polymer-Zusammensetzung gebildet ist, in einen physikalischen und elektrischen Kontakt mit wenigstens einer Elektrode ist, die zur Verbindung des Elements mit einer elektrischen Energiequelle geeignet ist. Der Typ von Elektrode hängt von der Form des Elements ab und kann zum Beispiel feste oder verdrillte Drähte, Metallfolien, Metallgitter, oder Schichten mit einer metallischen Farbschicht sein. Elektrische Einrichtungen der Erfindung können irgendeine Form aufweisen, z. B. planar, axial oder wie ein Hundeknochen, aber besonders nützliche Einrichtungen umfassen zwei laminare Elektroden, vorzugsweise Metallfolienelektroden, und ein leitendes Polymerelement, welches zwischen ihnen eingebettet ist. Insbesondere geeignete Folienelektroden sind in den U.S. Patenten Nrs. 4.689.475 (Matthiesen) und 4.800.253 (Kleiner et al), und in der Internationalen Anmeldung Nr. PCT/US95/07888 (Raychem Corporation, eingereicht am 7. Juni 1995) offenbart. Zusätzliche metallische Zuleitungen, z. B. in der Form von Drähten oder Bändern, können an den Folienelektroden angebracht werden, um eine elektrische Verbindung mit einer Schaltung zu ermöglichen. Zusätzlich können Elemente zum Steuern des thermischen Ausgangs der Einrichtung, z. B. ein oder mehrere leitende Anschlüsse, verwendet werden. Diese Anschlüsse können in der Form von Metallplatten sein, z. B. Stahl, Kupfer, oder Messing, oder in der Form von Rippen, die entweder direkt oder mit Hilfe einer zwischenliegenden Schicht, wie einem Lötmittel oder einem leitenden Klebemittel, an den Elektroden angebracht sind; siehe zum Beispiel die U.S. Patent Nr. 5.089.801 (Chan et al), und 5.436.609 (Chan et al). Für einige Anwendungen wird bevorzugt die Einrichtungen direkt an einer Schaltungsplatine anzubringen. Beispiele von derartigen Anbringungstechniken sind in den internationalen Patentanmeldungs-Nummern. PCT/US93/06480 (Raychem Corporation, eingereicht am 8. Juli 1993), PCT/US94/10137 (Raychem Corporation, eingereicht am 13. September 1994), und PCT/LTS95/05567 (Raychem Corporation, eingereicht am 4. Mai 1995) gezeigt.

[0016] Die US-A-5.451.919 beschreibt eine Polymer-PTC-Zusammensetzung, die einen spezifischen Widerstand von kleiner als 1 Ohm-cm bei 20°C aufweist, wobei ein leitender Füllstoff auf Ruß basiert und eine DBP Zahl von 83 cm^3/g aufweist.

[0017] Schaltungsschutzeinrichtungen weisen im Allgemeinen einen Widerstand bei 20°C, R_{20}, von weniger als 100 Ohm, vorzugsweise weniger als 20 Ohm, insbesondere weniger als 10 Ohm, insbesondere weniger als 5 Ohm, und weiter insbesondere weniger als 1 Ohm auf. Der Widerstand wird nach einem thermischen Zyklus von 20°C bis (T_m + 5°C) bis 20°C gemessen. Für viele Anwendungen ist der Widerstand der Schaltungsschutzeinrichtung viel kleiner als 1 Ohm, z. B. 0,010 bis 0,500 Ohm. Erwärmer weisen allgemein einen Widerstand von wenigstens 100 Ohm, vorzugsweise wenigstens 250 Ohm, insbesondere wenigstens 500 Ohm auf. Wenn die elektrische Einrichtung ein Erwärmer ist, dann ist der spezifische Widerstand der leitenden Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise höher als für Schaltungsschutzeinrichtungen, z. B. 10^2 bis 10^5 Ohm-cm, vorzugsweise 10^2 bis 10^4 Ohm-cm.

[0018] Die Erfindung wird durch die Zeichnung illustriert, in der die Figur eine elektrische Einrichtung **1** der Erfindung zeigt. Das Widerstandselement **3**, das aus einer leitenden Polymer-Zusammensetzung gebildet ist, ist zwischen zwei Metallfolienelektroden **5**, **7** eingebettet.

[0019] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele illustriert, wobei die Beispiele 8 und 9 Vergleichsbeispiele sind.

BEISPIELE 1 BIS 7

[0020] Sechzig Volumenprozent von pulverisiertem Polyäthylen hoher Dichte (Petrothene™ LB 832, erhältlich von USI, mit einer Schmelztemperatur von ungefähr 135°C) wurde in einen Henschel™ Vermischer mit 40 Volumen-% Rußkugeln (Raven™ 430 mit einer Partikelgröße von 82 nm, einer Struktur (DBP) von 80 cm^3/100 g, und einem Oberflächengebiet von 34 m^2/g, erhältlich von Columbian Chemicals) vorgemischt und das Gemisch wurde dann für ein Mischinkrement in dem Bereich von 4 bis 32 Minuten in einem 3,0 Liter Moriyama™ Mischer gemischt. Das Gemisch wurde abgekühlt, granuliert und, für die Beispiele 2 bis 4 und 6, ein oder mehrere Male neu vermischt, um eine Gesamtmischzeit zu ergeben, wie in der Tabelle I spezifiziert. Der spezifische Energieverbrauch (SEC) in MJ/kg, d. h. die Gesamtmenge der Arbeit, die während des Verbindungsprozesses verwendet wird, wurde aufgezeichnet und wurde für diejenigen Verbindungen, die mehr als einmal vermischt wurden, kumuliert. Das Gemisch wurde dann mit einer Kompressions-Formung verarbeitet, um eine Schicht mit einer Dicke von 0,64 bis 0,76 nun (0,025 bis 0,030 Inch) zu ergeben, und die Schicht wurde dann zwischen zwei Schichten von einer elektroplatierten Nickelfolie mit einer Dicke von ungefähr 0,033 nun (0,0013 Inch) (erhältlich von Fukuda) unter Verwendung einer Presse laminiert. Das Laminat wurde auf 10 Mrads unter Verwendung eines 3,0 MeV Elektronenstrahls bestrahlt und Chips mit einem Durchmesser von 12,7 mm (0,5 Inch) wurden aus dem Laminat gestanzt. Einrichtungen wurden aus jedem Chip dadurch gebildet, dass 20 AWG Zinn-beschichtete Kupferzuleitungen an jede Metallfolie dadurch angelötet wurden, dass die Chips in eine Lötmittelformulierung von 63% Blei/37% Zinn, erwärmt auf 240 bis 245°C für ungefähr 2,5 bis 3,0 Sekunden, eingetaucht wurden und die Einrichtungen einer Luftkühlung ausgesetzt wurden. Die Eigenschaften des Widerstands über der Temperatur der Einrichtungen wurden bestimmt, indem die Einrichtungen in einem Ofen positioniert und der Widerstand bei Intervallen über den Temperaturbereich 20 bis 160 bis 20°C gemessen wurde. Zwei Temperaturzyklen wurden ablaufen gelassen. Der spezifische Widerstand bei 20°C für den zweiten thermischen Zyklus wurde aus dem Widerstand berechnet und als ρ_{20} aufgezeichnet. Die Höhe der PTC Anomalie wurde als log (Widerstand bei 140°C/Widerstand bei 20°C) bestimmt und für den zweiten Zyklus als PTC_2 aufgezeichnet.

[0021] Die Ergebnisse, die in der Tabelle I gezeigt sind, zeigen an, dass mehrere Mischzyklen eine Erhöhung in dem spezifischen Widerstand erzeugten, aber eine wesentlich größere Erhöhung in der PTC Anomalie.

TABELLE I

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Misch-Inkrement (min)	4	4	4	4	16	16	32
Mischzyklen	1	2	3	4	1	2	1
Gesamtmischzeit (min)	4	8	12	16	16	32	32
ρ_{20} (Ω-cm)	0,58	0,80	0,96	1,11	0,71	1,04	0,54
LogPTC2 (Dekaden)	3,64	5,35	6,63	7,39	5,01	7,47	4,48
SEC (MJ/kg)	0,75	1,46	2,18	2,81	1,83	3,66	3,32

BEISPIELE 8 BIS 14

[0022] Ein pulverisiertes Petrothen LB 832 wurde mit Raven 430 in den Mengen vorgemischt, die nach dem Volumenprozent in der Tabelle II gezeigt sind. Das Gemisch wurde dann unter Verwendung eines 70 nun (2,75 Inch) Buss™ Verkneters gemischt, um Kügelchen zu bilden. Für das Beispiel 13 wurden die Kügelchen des Beispiels 12 durch den Buss Kneter ein zweites Mal geführt. Für das Beispiel 14 wurden die Kügelchen des Beispiels 13 durch den Buss Kneter ein drittes Mal geführt. Die Kügelchen für jede Zusammensetzung wurden durch eine Schichtschablone extrudiert, um eine Schicht mit einer Dicke von 0,25 mm (0,010 Inch) zu ergeben. Die extrudierte Schicht wurde wie in dem Beispiel 1 laminiert. Einrichtungen wurden dann durch entweder den Prozess C oder D hergestellt.

[0023] Die Eigenschaften des Widerstands über der Temperatur der Einrichtungen wurden durch Abarbeitung

der Prozedur des Beispiels 1 bestimmt. Werte des spezifischen Widerstands wurden aus dem aufgezeichneten Widerstand bei 20°C bei dem ersten bzw. zweiten Zyklus, ρ_1 und ρ_2, berechnet. Die Höhe der PTC Anomalie wurde als log (Widerstand bei 140°C/Widerstand bei 20°C) für den ersten und zweiten Zyklus bestimmt und wurde in Dekaden als PTC_1 und bzw. PTC_2 aufgezeichnet. Die Ergebnisse, die in der Tabelle II gezeigt sind, zeigen an, dass Zusammensetzungen mit einem spezifischen Widerstand von kleiner als 1 Ohm-cm bei Ruß-Beladungen von wenigstens 38 Volumen-% hergestellt werden könnten und dass die Erhöhung in der PTC Anomalie stark war, obwohl der spezifische Widerstand bei einem mehrfachen Mischen anstieg.

PROZESS C

[0024] Das Laminat wurde auf 5 Mrads unter Verwendung eines 3,0 MeV Elektronenstrahls bestrahlt und Chips mit einem Durchmesser von 12,7 mm (0,5 Inch) wurden aus dem Laminat gestanzt. Einrichtungen wurden aus jedem Chip gebildet, indem 20 AWG Zinn-beschichtete Kupferzuleitungen an jede Metallfolie dadurch angelötet wurden, dass die Chips in eine Lötmittelformulierung von 63% Blei/37% Zinn, erwärmt auf 245°C für ungefähr 1,5 Sekunden, eingetaucht werden und die Einrichtungen einer Luftkühlung unterzogen wurden.

PROZESS D

[0025] Chips mit einem Durchmesser von 12,7 mm (0,5 Inch) wurden aus dem Laminat gestanzt und Zuleitungen wurden angebracht, um eine Einrichtung zu bilden, indem 20 AWG Zinn-beschichtete Kupferzuleitungen an jede Metallfolie angelötet wurden. Der Lötvorgang wurde dadurch ausgeführt, dass die Chips in eine Lotmittelformulierung von 63% Blei/37% Zinn, erwärmt auf 245°C für ungefähr 1,5 Sekunden, eingetaucht wurden und die Einrichtungen einer Luftkühlung unterzogen wurden. Die Einrichtungen wurden dann auf 5 Mrads unter Verwendung eines 3,0 MeV Elektronenstrahls bestrahlt.

TABELLE II

Beispiel	8	9	10	11	12	13	14
Ruß (Vol%)	32	34	36	38	40	40	40
HDPE (Vol%)	68	66	64	62	60	60	60
SEC (MJ/kg)	2,52	2,48	3,06	3,31	3,64	6,01	8,96
Prozess C							
ρ_1 (Ohm-cm)	2,02	1,27	0,98	0,76	0,58	0,65	0,76
PTC_1 (Dekade)	7,30	6,36	5,81	5,04	3,95	4,89	5,25
ρ_2 (Ohm-cm)	2,08	1,34	1,02	0,81	0,56	0,67	0,73
PTC_2 (Dekade)	7,89	6,69	6,19	5,25	4,08	5,09	5,49
Prozess D							
ρ_1 (Ohm-cm)	1,48	1,05	0,83	0,70	0,53	0,63	0,65
PTC_1 (Dekade)	8,39	7,86	7,38	6,27	4,54	5,79	6,50
ρ_2 (Ohm-cm)	2,27	1,47	1,09	0,86	0,60	0,71	0,76
PTC_2 (Dekade)	8,86	8,29	7,65	6,39	4,58	5,95	6,74

BEISPIELE 15 BIS 16

[0026] Petrothene LB 832 und Raven 430 wurden unter Verwendung eines Buss Kneters gemischt, extrudiert und laminiert, wie im Beispiel 8 beschrieben. Nach dem obigen Prozess C wurden Einrichtungen von 0 bis 30 Mrads bestrahlt und Zuleitungen wurden angebracht. Die Eigenschaften des Widerstands über der Temperatur wurden wie oben gemessen und der spezifische Widerstand bei 20°C für den zweiten thermischen Zyklus, ρ_2, und die PTC Anomalie höhe für den zweiten Zyklus, PTC_2, wurden in der Tabelle III aufgezeichnet.

BEISPIEL 17

[0027] Fünfundfünfzig Volumenprozent Petrothene LB 832 und 45 Volumen-% Raven 430 wurden in einem Henschel Mischer vorgemischt und dann für 15 Minuten in einem 350 cm^3 Brabender Mischer, erwärmt auf 200°C, gemischt. Die Zusammensetzung wurde granuliert, getrocknet und in ein Band mit Dimensionen von 76 × 0,38 nun (3 × 0,015 Inch) extrudiert, das dann mit Elektroden laminiert wurde. Einrichtungen wurden dann wie in den Beispielen 15 und 16 vorbereitet. Die Ergebnisse, die in der Tabelle III gezeigt sind, zeigten an, dass die optimale PTC Anomalie bei einer niedrigeren Strahldosierung erreicht würde, wenn die Rußmenge anstieg.

TABELLE III

Strahldosierung (Mrads)	Beispiel 15		Beispiel 16		Beispiel 17	
	36 % CB		40 % CB		45 % CB	
	ρ_2 (Ω-cm)	log PTC_2 (Dekade)	ρ_2 (Ω-cm)	log PTC_2 (Dekade)	ρ_2 (Ω-cm)	log PTC_2 (Dekade)
0	0,79	4,7	0,53	4,1	0,39	4,2
2,5			0,57	4,4	0,39	4,1
5	0,96	5,9	0,59	4,3	0,44	3,9
10	1,10	6,1	0,63	4,2	0,49	3,4
15	1,13	6,0				
20	1,20	5,6				
30	1,24	5,6				

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer leitenden polymeren Zusammensetzung, die
(1) eine spezifische Leitfähigkeit von weniger als 100 Ohm-cm bei 20°C aufweist, und
(2) umfasst (i) höchstens 64 Volumen-% der gesamten Zusammensetzung aus einer polymerischen Komponente mit einer Kristallinität von wenigstens 20% und einem Schmelzpunkt Tm und (ii) wenigstens 36 Volumen-% der gesamten Zusammensetzung aus einem leitenden Partikelfüllstoff, der Ruß umfasst, wobei der Ruß eine DBP Zahl von 60 bis 120 cm^3/100 g umfasst,
wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: (A) Vermischen der polymerischen Komponente und des Füllstoffs in einem ersten Schritt bei einer Temperatur, die größer als Tm ist, um ein erstes Gemisch mit einem spezifischen Energieverbrauch S1 und einer PTC Anomalie von 20°C bis (Tm + 5°C) PTC 1 zu bilden,
(B) Abkühlen des ersten Gemischs, und
(C) Vermischen des ersten Gemischs in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur, die größer als Tm ist, um ein abschließendes Gemisch mit einem spezifischen Energieverbrauch, der wenigstens 1,2 S1 ist, und einer PTC Anomalie von 20°C bis (Tm + 5°C), die wenigstens 1,2 PTC1 ist, zu ergeben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei nach dem Schritt (B) vor dem Schritt (C) das erste Gemisch wenigstens einmal bei einer Temperatur größer als TM vermischt wird und dann abgekühlt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die polymerische Komponente Polyäthylen umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die polymerische Komponente Polyäthylen hoher Dichte umfasst.

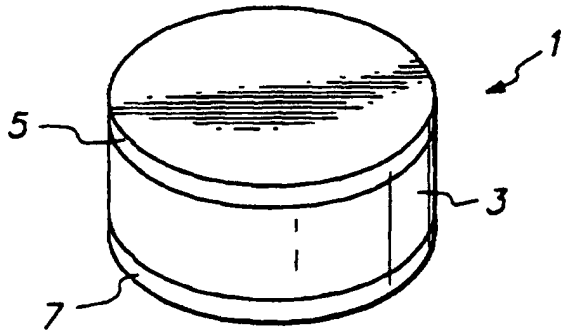
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die leitende Polymerzusammensetzung vernetzt worden ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die leitende Polymerzusammensetzung auf das Äquivalent von 1 bis

20 Mrads vernetzt worden ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



FIGURE