



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1744792 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200510099690.1

WO 00/74081 A1, 2000.12.07, 摘要.

(22) 申请日 2005.09.02

US 4315237 A, 1982.02.09, 说明书第1栏第63行-第3栏第28行和第5栏第3-13行以及图1.

(30) 优先权数据

10/934349 2004.09.03 US

WO 96/18669 A1, 1996.06.20, 说明书第7页第1段-第8页第1段, 第12页第25行-第15页第18行、第19页第2段.

(73) 专利权人 泰科电子有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

审查员 孙捷

(72) 发明人 M·P·加拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 张雪梅 王忠忠

(51) Int. Cl.

H05K 1/02 (2006.01)

H01L 49/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6020808 A, 2000.02.01, 说明书第5栏第9行-说明书第7栏第56行.

US 2003/0151025 A1, 2003.08.14, 说明书第0027段-第0103段.

US 5840825 A, 1998.11.24, 说明书第3栏第49行-第16栏第40行.

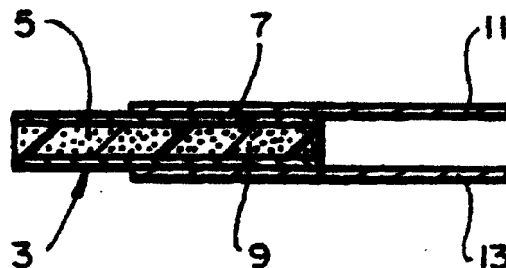
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有隔氧涂层的电气器件

(57) 摘要

电气器件(1)包括两个电极(7,9)和导电聚合物层(5),该导电聚合物层包含聚合物和导电填充物的混合物并将电极分开,包含热固性聚合物成分的隔氧材料存在于导电聚合物层的不与层状电极接触的暴露表面上。隔氧材料可以是聚胺-聚环氧化物材料,并可在宽范围的湿度水平内提供可接受的阻挡特性。



1. 一种电气器件,包括:

包括金属箔的第一电极;

包括金属箔的第二电极;

导电聚合物层,所述导电聚合物层、第一电极和第二电极形成叠层并且所述导电聚合物层包括在第一和第二电极之间的暴露表面,所述导电聚合物层包括聚合物和导电填充物的混合物,所述导电填充物包括丝状的镍;和

在导电聚合物层的暴露表面上的包括热固性聚合物成分的热固性隔氧材料,所述隔氧材料具有小于 $1\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 的氧渗透常数,隔氧材料的聚合物成分的至少 65 重量百分比包括从由 $> \text{N}-\text{CH}_2-\text{Ary1}-\text{CH}_2-\text{N} <$, $> \text{N}-\text{Ary1}-\text{N} <$, $-\text{O}-\text{Ary1}-\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O} =)\text{C}-\text{Ary1}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O} =)\text{C}-\text{CH}_2-\text{Ary1}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 组成的组中选择的两个或更多个基团;其中 $-\text{Ary1}-$ 是从由亚苯基、亚萘基和亚蒽基组成的组中选择的。

2. 如权利要求 1 的电气器件,其中隔氧材料的氧渗透常数小于 $0.60\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 。

3. 如权利要求 1 的电气器件,其中当在 75% 的相对湿度的环境中时,隔氧材料的氧渗透常数小于 $1\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 。

4. 如权利要求 1 的电气器件,其中隔氧材料覆盖导电聚合物层的至少 90% 的暴露表面。

5. 如权利要求 1 的电气器件,其中器件被隔氧材料密封。

6. 如权利要求 1 的电气器件,其中隔氧材料包括聚胺-聚环氧化物材料。

7. 如权利要求 1 的电气器件,其中 $-\text{Ary1}-$ 是从由间亚苯基和 2,6-亚萘基组成的组中选择的。

8. 如权利要求 1 的电气器件,其中隔氧材料包括 2 ~ 40 的重量百分比的片状型填充物。

9. 如权利要求 1 的电气器件,其具有小于 15 毫欧姆的电阻。

10. 如权利要求 2 的电气器件,其中隔氧材料的氧渗透常数小于 $0.50\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 。

11. 如权利要求 4 的电气器件,其中隔氧材料覆盖导电聚合物层的至少 99% 的暴露表面。

12. 如权利要求 1 的电气器件,其中隔氧材料的聚合物成分的至少 80 重量百分比包括从由 $> \text{N}-\text{CH}_2-\text{Ary1}-\text{CH}_2-\text{N} <$, $> \text{N}-\text{Ary1}-\text{N} <$, $-\text{O}-\text{Ary1}-\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O} =)\text{C}-\text{Ary1}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O} =)\text{C}-\text{CH}_2-\text{Ary1}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 组成的组中选择的两个或更多个基团;其中 $-\text{Ary1}-$ 是从由亚苯基、亚萘基和亚蒽基组成的组中选择的。

13. 一种制造根据前面权利要求中的任何一个的电气器件的方法,所述方法包括:

形成导电聚合物层、包括金属箔的第一电极和包括金属箔的第二电极的叠层,所述导电聚合物层包括聚合物和导电填充物的混合物,所述导电填充物包括丝状的镍,并且叠层包括在第一和第二电极之间的暴露表面;以及

用包括热固性聚合物成分的热固性隔氧材料覆盖导电聚合物层的至少一部分暴露表面。

14. 如权利要求 13 的方法,其中覆盖至少一部分暴露表面包括用聚胺和聚环氧氧化物的

混合物接触在第一和第二电极之间的至少一部分区域以及固化该混合物以形成作为热固性隔氧材料的聚胺-聚环氧化物材料。

15. 如权利要求 14 的方法,进一步包括重复用聚胺和聚环氧化物的混合物接触至少一部分区域以及固化混合物以形成聚胺-聚环氧化物材料。

具有隔氧涂层的电气器件

技术领域

[0001] 本发明涉及导电聚合物组成,制造该组成的方法,以及包括该组成的电气器件。

背景技术

[0002] 导电聚合物组成 (composition) 和包括它们的电气器件是众所周知的。上述组成包括聚合物和,分散在聚合物中的颗粒状的导电填充物。导电颗粒的类型和数量、以及聚合物的类型影响组成的电阻率。对于具有大于约 1ohm-cm 的电阻率的组成来说,碳黑是优选填充物。对于具有较低电阻率的组成来说,可使用金属颗粒。包括碳黑的组成在例如 U. S. Pat. Nos. 4, 237, 441 (van Konynenburg 等人), 4, 388, 607 (Toy 等人), 4, 534, 889 (van Konynenburg 等人), 4, 560, 498 (Horsma 等人), 4, 591, 700 (Sopory), 4, 724, 417 (Au 等人), 4, 774, 024 (Deep 等人), 4, 935, 156 (van Konynenburg 等人), 和 5, 049, 850 (Evans 等人) 中被描述。包括金属填充物的组成在例如 U. S. Pat. Nos. 4, 545, 926 (Fouts 等人), 5, 250, 228 (Baigrie 等人), 和 5, 378, 407 (Chandler 等人) 中被描述。在此引入这些专利的每一个的公开作为参考。

[0003] 导电聚合物组成的电特性随着时间的过去趋于变坏。例如,在填充了金属的导电聚合物组成中,当组成和周围的大气接触时,金属颗粒的表面趋于氧化,以及当互相接触时生成的氧化层会降低颗粒的电导率。包含导电聚合物组成的器件的电学性能可以通过将组成对氧的暴露减到最小而被改善。一种方法是用保护层覆盖一些或所有的组成。

[0004] 用于正温度系数 (PTC) 器件的隔氧层在例如 U. S. Pat. No. 4, 315, 237 (Middleman 等人) 中被描述。一种类型的阻挡层包含物理阻挡材料,例如常规的环氧组成,硅树脂,或绝缘带。另一种类型的阻挡层包含隔氧材料,其显示出氧渗透率比物理阻挡材料的氧渗透率至少低一个数量级。隔氧材料的实例包括聚乙烯醇 (PVOH), 乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH), 聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN), 聚偏二氯乙烯 (PVDC) 和聚丙烯腈 (PAN)。

[0005] 隔氧材料所共有的一个缺点在于它们一般借助热塑性加工法被处理,其中聚合物熔化并当处于熔化的形式时被施加到另一种物质。由于很难在隔氧层和器件中的电极之间形成可接受的密封,因此用于处理这些聚合物所必需的高温 and 专用设备会阻碍它们用于 PTC 器件的涂层。这些聚合物的溶液或乳状液趋于具有惊人的高粘性和 / 或包含会损坏器件的一个或多个元件的溶剂或其它添加剂。当与这些常规的阻挡聚合物一起使用时,这些方法都会一贯地对在阻挡层和电极之间形成充分的密封存在困难。对于这些隔氧聚合物的一些的另一个缺点是它们趋于从环境吸收水。对于 PVOH 和 EVOH 来说这尤其是个问题,因此当在相对湿度高的环境中时这些聚合物的氧渗透率是很大的。

[0006] 希望提供的电气器件能一贯地并且在各种环境条件下被保护而不受氧化。同样希望,用于保护器件的任何材料都能通过直接加工法被施加。

发明内容

[0007] 在本发明的第一个方面中,提供一种电气器件,其包括第一电极;第二电极;导电

聚合物层,其将第一和第二电极分开并具有不与第一和第二电极接触的暴露表面;和在导电聚合物层的暴露表面上的包括热固性聚合物成分的隔氧材料。导电聚合物层包括聚合物和导电填充物的混合物。

[0008] 在本发明的第二个方面中,提供一种制造电气器件的方法,其包括形成导电聚合物、第一电极和第二电极的叠层;导电聚合物层包括在第一和第二电极之间的暴露表面;以及用包括热固性聚合物成分的隔氧材料覆盖导电聚合物层的至少一部分的暴露表面。导电聚合物层包括聚合物和导电填充物的混合物。

[0009] 在本发明的第三个方面中,提供一种电气器件,其包括第一电极,第二电极,和将第一和第二电极分开并具有不与第一和第二电极接触的暴露表面的导电聚合物层;以及在导电聚合物层的至少 90% 的暴露表面上的包括聚合物成分的热固性聚胺-聚环氧化物隔氧层。导电聚合物层可包括聚合物和包括镍的导电填充物的混合物。至少 65wt% 的隔氧材料的聚合物成分可包括从由 $> \text{N}-\text{CH}_2-\text{Aryl}-\text{CH}_2-\text{N} <$, $> \text{N}-\text{Aryl}-\text{N} <$, $-\text{O}-\text{Aryl}-\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O}=\text{O})-\text{C}-\text{Aryl}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O}=\text{O})-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Aryl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 组成的组中选择的一个或多个基团;其中 $-\text{Aryl}-$ 是从由亚苯基 (phenylene), 亚萘基 (naphthylene) 和蒽基 (anthracenyl) 组成的组中选择的。

附图说明

[0010] 通过附图说明本发明,其中

[0011] 图 1 是聚合物正温度系数 (PPTC) 器件的平面图。

[0012] 图 2 是图 1 中的器件沿线 2-2 的截面图。

[0013] 图 3 是另一种 PPTC 器件的平面图。

[0014] 图 4 是用于含镍的 PPTC 器件的老化数据图。

[0015] 图 5 是用于含碳黑的 PPTC 器件的老化数据图。

具体实施方式

[0016] 电气器件包括包含颗粒状的导电填充物的导电聚合物组成,和在导电聚合物组成上的隔氧涂层。导电聚合物组成可以包含附加物质,例如不导电的填充物和 / 或附加的导电的填充物。器件进一步包括借助导电聚合物组层分开的两个层状电极,留下导电聚合物组成的暴露表面。该暴露表面用隔氧涂层覆盖以便将组成与大气隔绝。隔氧涂层可以进一步提供用于即使在相对湿度 (RH) 高的环境中也预防氧化的可接受的水平。

[0017] 包含导电聚合物组成和在导电聚合物组成上的隔氧涂层的电气器件可以被配置成,例如,聚合物正温度系数 (PPTC) 器件。PPTC 器件显示正温度系数 (PTC) 特性,其特征是在相对小的温度范围内电阻率随着温度的变化而急剧增加。特别地,此处所用的术语“PTC”定义为具有至少为 2.5 的 R_{14} 值和 / 或具有至少为 10 的 R_{100} 值的组成或器件。优选地,PTC 器件或组成具有至少为 6 的 R_{30} 值。参数 R_{14} 是在 14°C 范围的终点和起点处的电阻率的比值。参数 R_{30} 和 R_{100} 分别是在 30°C 范围的终点和起点处的电阻率的比值和在 100°C 范围的终点和起点处的电阻率的比值。

[0018] 优选的导电聚合物组成包括分散在主聚合物中的颗粒状的导电填充物。组成通常具有小于 10ohm-cm 的电阻率,优选小于 1ohm-cm,更优选小于 0.1ohm-cm,以及更更优选小

于 0.05ohm-cm。

[0019] 可取的是聚合物可以是半结晶聚合物。半结晶聚合物的特征在于熔化温度,其是高于该温度聚合物中的结晶域或微晶变得无序的温度。熔化温度(T_m)与吸热转变所在的温度范围的峰值一样借助差示扫描量热法(DSC)可被方便地测量。合适的半结晶聚合物包括聚烯烃类(polyolefins),例如聚丙烯(polypropylene),聚乙烯(polyethylene),或乙烯和丙烯的共聚物。合适的半结晶聚合物还可以包括至少一种烯烃和至少一种可与其共聚合的非烯烃单体的共聚物。这些共聚物的实例包括乙烯-丙烯酸共聚物(poly(ethylene-co-acrylic acid)),乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(poly(ethylene-co-ethylacrylate)),乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(poly(ethylene-co-butylacrylate)),和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(poly(ethylene-co-vinylacetate))。合适的可热成型含氟聚合物包括聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride),和乙烯/四氟乙烯共聚物以及三元共聚物。

[0020] 对于某些应用来说,可取的是为得到特定的物理特性或热特性,例如柔性或高温,可以使用两个或多个聚合物的混合物。当主聚合物是半结晶聚合物时,可与半结晶聚合物混合的第二聚合物的实例包括弹性体,非晶热塑性聚合物,或其它半结晶聚合物。对于其中组成用于电路保护器件的应用来说,优选主聚合物是半结晶聚合物,例如聚乙烯,尤其是高密度聚乙烯,低密度聚乙烯,或高密度聚乙烯和共聚物的混合物。在适合用于电路保护器件的组成中,其中组成的电阻率小于 10ohm-cm,聚合物通常包括全部组成的 35vol%~75vol%,优选 40vol%~70vol%。

[0021] 颗粒状的导电填充物包括由导电材料制成的颗粒。颗粒状的导电填充物的实例包括碳黑和完全或部分地由金属组成的颗粒。虽然单金属或金属的混合物是优选的,但是此处所用的术语“金属”包括合金。对于某些应用来说,颗粒可以完全是金属的和仅包含一种类型的金属,例如钨,铜,银,钼,或镍。对于其它应用来说,颗粒可以包括不导电的材料例如玻璃或陶瓷,或导电的材料例如碳黑,其已经至少部分地涂有金属以产生具有合适的电阻率的填充物。颗粒还可以包括金属,该金属已经涂有具有不同电导率的另一种材料例如金属,金属氧化物,或碳,以便为颗粒提供改善的分散倾向,降低的击穿倾向,改善的硬度,或可控的电阻率。因此,例如,镍通常涂有氧化镍层,该氧化镍层在混合的过程中可防止过度聚集。

[0022] 通常,颗粒填充物包括具有小于 10^{-3} ohm-cm 的电阻率的颗粒,优选小于 10^{-4} ohm-cm,尤其小于 10^{-5} ohm-cm。通常颗粒状的导电填充物存在于组成中的全部组成的 20vol%~50vol%,优选 25vol%~45vol%,尤其为 30vol%~45vol%,例如为 35vol%~45vol%。颗粒状的导电填充物可以包含多于一种类型的颗粒,以及因此还可以包含碳黑,石墨,或第二金属或金属氧化物。

[0023] 可取的是聚合物和颗粒状的填充物可形成穿插的网状物。由于此原因,特别是当导电聚合物处于熔化成形的步骤时,颗粒状的填充物的优选颗粒大小和形状部分地取决于半结晶聚合物的性质和聚合物的迫使颗粒在聚合物从熔化开始结晶时进入特定取向或形成的能力。通常最经常使用的那些颗粒具有的平均颗粒大小为 0.1~50 μ m,优选为 0.5~20 μ m,尤其为 1.0~10 μ m,例如 1.0~5.0 μ m。当聚合物包括聚乙烯时,优选的,颗粒的平均大小至少为 1.0 μ m,优选至少为 1.5 μ m,尤其至少为 2.0 μ m。

[0024] 例如球的颗粒趋于产生在热测试和电测试的过程中显示大电阻增加的器件,而例

如薄片或纤维的颗粒趋于产生显示电不稳定性的器件。为了得到最优的电特性和物理特性,优选的,金属颗粒具有的结构类型经常被称为“丝状的”,但它不是简单的具有恒定截面的丝,而是在形式上倒不如说是树枝状的。上述丝状的颗粒通常包括球状金属“小珠”,这些小珠一起被熔化以形成枝状的链。上述丝状的颗粒的实例在 International Nickel, Inc. 的 1983 年 12 月的“INCONickel Powders, Properties and Applications”的产品手册中被示出,在此引入其公开作为参考。

[0025] 合适的金属填充物通常具有小于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度 D_b , 优选小于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$, 尤其小于 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。体积密度, 也被称为表观密度, 是单位体积的粉末的重量, 单位为 g/cm^3 。此处列出的值是通过以下的 ASTM B329 方法被确定的, 其中已知体积的粉末的重量在已知的条件下被确定。特别有用的组成包含颗粒状的金属填充物, 该颗粒状的金属填充物的体积密度是金属的真密度 D_t 的 q 倍, 其中 q 小于 0.15。金属的真密度或基本密度 (elemental density) 是可表示为 g/cm^3 的每单位体积的金属的重量, 或者是当填充物包括被涂覆的金属或涂覆金属的不导电颗粒时的复合填充物的密度。优选地, 组成包含颗粒状的金属填充物, 该颗粒状的金属填充物的体积密度是 D_t 的 q 倍, 其中 q 小于 0.10, 尤其小于 0.075, 特别小于 0.065。特别优选地用作金属填充物的是丝状的镍, 该镍可从 International Nickel, Inc. 得到, 商品名称为 INCO™ 255, 其具有约为 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度和 $8.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的真密度。从 Inco 得到的其它合适的丝状的镍填充物被出售时的商品名称为 INCO™ 210, INCO™ 270, 和 INCO™ 287。

[0026] 除颗粒状的导电填充物以外, 优选地, 组成包括不导电填充物, 其含量按体积计算为全部组成的 0%~20%, 优选按体积为 5%~15%, 尤其按体积为 8%~12%。为避免产生的材料具有太高的粘度以至于不能在标准混合设备例如挤压机中进行熔化处理, 因此按体积计算的颗粒状的导电填充物和不导电填充物的总量通常应至多为按体积计算的全部组成的 65%。该上限受主聚合物的粘度和存在其它的填充物的支配, 并且可以根据所用的混合设备的类型而不同。合适的不导电填充物包括三水合氧化铝, 氢氧化镁, 沸石, 石英, 和氢氧化钙。上述填充物可以为组成提供电阻的稳定性和 / 或阻燃性。当不导电填充物是三水合氧化铝时, 优选地, 它以 X-氧化铝形式存在, 该 X-氧化铝也被称为活性氧化铝。

[0027] 导电聚合物组成还可以包括其它物质, 例如抗氧化剂, 惰性填料, 辐射交联助剂 (经常被称为辐射助剂), 稳定剂, 分散剂, 或其它成分。为改善组成的熔化加工性能, 以及为产生较大的均匀性, 电阻均匀性, 较高的产量, 和改善的电气寿命, 可以使用偶联剂, 例如钛酸盐或锆酸盐偶联剂。存在的偶联剂按体积计算为全部组成的 0~5%, 优选按体积为 0.5%~3%, 尤其按体积为 0.75~2%, 例如按体积为 0.75%~1.75%。

[0028] 导电填充物和其它成分的分散可借助熔化处理, 溶剂混合, 或任何其它合适的方法得到。为避免在混合的过程中金属颗粒的机械熔化聚集, 可取的是在熔化处理之前将金属“稀释”或与其它成分混合。因此, 金属可例如借助于 V 形混合器或锥形掺和机, 与不导电填充物和 / 或聚合物一起被预混合。尤其优选的是主聚合物以粉末的形式存在以及所有成分被预混合。上述预混合使聚集的形成减到最小, 该聚集的形成可作为用于压出的薄片的物理分裂的部位或作为用于在对由组成制备的器件的测试过程中的电气故障的部位。

[0029] 组成可借助任何合适的方法被熔化成形以产生器件。因此, 组成可以被熔化挤压, 注射成型, 或烧结。对于许多应用来说, 有必要将组成挤压或压延 (calendared) 成薄片。由

于裂纹和空隙对于器件中的击穿来说是潜在部位,因此对压出的薄片可进行例如热压的处理以消除任何可在挤压过程中形成的熔体破裂。对于大多数材料来说,需要高于半结晶聚合物的熔点(其借助在差示扫描量热仪的轨迹上的熔化的峰值被确定)的 $15^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ 的挤压温度。在低于该范围的温度处,组成的熔体粘度趋于太高。在高于该范围的温度处,容易在模具中出现冲击。因此对于其中聚合物是高密度聚乙烯的组成来说, $150^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 的温度范围通常是合适的。熔化成形的化合物固有的机械应力可借助热处理被释放,例如借助在真空中在稍高于聚合物的熔点的温度下加热 $2\sim 48$ 小时。

[0030] 包含聚合物和颗粒状的导电填充物的组成可用于制备电气器件,例如电路保护器件,加热器,电阻器,和热指示器。虽然电路保护器件可具有任何形状,但是尤其有用的电路保护器件包括两个层状的电极,优选金属箔电极,和夹在电极之间的导电聚合物组成。例如,图1是电路保护器件1的平面图以及图2是该器件沿线2-2的截面图。器件包括PTC元件或芯片3,其中金属引线11和13附着于该元件3。PTC元件3包括夹在两个金属电极7和9之间的导电聚合物组成5。尤其合适的箔电极在U. S. Pat. Nos. 4, 689, 475(Matthiesen), 4, 800, 253(Kleiner 等人),和6, 570, 483(Chandler 等人)中被公开,在此引入其中的每一个的公开作为参考。

[0031] 通常器件包括引线,该引线被紧固例如焊接或熔接到电极。该引线适合于插入到印刷电路板中或适合于表面安装在印刷电路板上。电路保护器件尤其适合于例如电池保护的应用,其中引线以条带或带的形式存在并且电连接到例如电池端子的基板。图3示出了对引线11和13的可替换配置以使器件适合于附着到电池端子。由于器件的电阻如此低,例如通常为 $0.0005\sim 0.015\text{ohms}$,以至于即使由低电阻金属组成,引线的电阻还是会包括总的器件电阻的大部分。因此,可以选择引线以影响或控制器件的热特性,其包括器件跳为高阻状态的速率。

[0032] 交联导电聚合物组成是希望的。交联可借助化学试剂或借助例如电子束或 $\text{Co}^{60}\gamma$ -辐照源的辐照来实现。组成的温度优选保持低于聚合物的熔点至少 10°C 的幅度,优选至少 15°C ,尤其至少 20°C ,例如 $25^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。如果例如由于高束流的原因允许温度升高,某些交联将趋于出现熔化,这会导致在低于预期温度的温度下异常地显示PTC的组成。

[0033] 在辐照过程中,由于不均匀的辐照分布穿过组成因此应力可在组成中被诱导。上述应力可产生不均匀的交联密度,其会引起薄片收缩或变形以及引起箔电极分层。当辐照分别包括两个金属箔和在箔之间的导电聚合物薄片的各个薄片堆叠或叠层时,上述情况更有可能发生。为使不均匀的辐照分布的效应减到最小,可能有帮助的是分若干步骤辐照堆叠,在步骤之间互换薄片或叠层以得到均匀辐照。对大多数组成来说,总剂量优选至少是 10Mrads ,但不超过 150Mrads 。因此, $10\sim 150\text{Mrads}$ 的辐照水平是有用的,优选是 $25\sim 125\text{Mrads}$,尤其是 $50\sim 125\text{Mrads}$,例如 $75\sim 125\text{Mrads}$ 。如果导电聚合物将被层叠在薄片电极之间,可在层叠之前或之后进行辐照。

[0034] 优选地,包含导电聚合物组成的器件涂有包括热固性聚合物成分的热固性隔氧材料。此处所用的术语“隔氧材料”定义为具有小于 $1\text{cc}\cdot\text{mil}/100\text{in}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}$ 的氧渗透常数的物质。这是渗透的标准单位,其按照渗透穿过具有 1mil (0.001 英寸(0.025mm))的厚度和 100 英寸见方(0.065m^2)的面积的事物的立方厘米的氧来测量,其中渗透是在 24 小时的时间段内和在一个大气压的分压差下被

测量的。优选地,涂层的隔氧材料具有小于 $0.60\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 的氧渗透常数,比较优选小于 $0.50\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$,更优选小于 $0.30\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 。优选地,当涂层的隔氧材料处于具有 75% 的相对湿度的环境中时,材料具有小于 $0.60\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 的氧渗透常数,比较优选小于 $0.50\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$,更优选小于 $0.30\text{cc} \cdot \text{mil}/100\text{in}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 。

[0035] 此处所用的术语“热固性”指的是在其初始形成完成后不能再次熔化和成形的聚金属材料。上述与“热塑性”大不相同,“热塑性”是在其初始形成后可进行熔化和成形处理的聚金属材料。通常热固性材料形成不溶解的和不可熔化的网状物,其中聚合物链通过交联连接。网状物形成,也被称为“固化”,可在升高的温度下或在环境温度下发生,其取决于所涉及的化学反应和用于形成热固性材料的反应成分的组成。优选地,网状物形成慢到足以允许热固性材料的反应成分在固定为最后形状之前被混合并被施加到目标。

[0036] 热固性隔氧材料的类型的实例是在 U. S. 专利 Nos. 5, 300, 541 (Nugent) 和 5, 637, 365 (Carlblom) 中公开的聚胺-聚环氧化物材料族,其在此被引入作为参考。热固性聚胺-聚环氧化物隔氧材料可由聚胺成分和聚环氧化物成分形成,其中两种成分在施加到 PTC 器件上之前即刻被混合。这些材料在多种环境中可用作隔氧涂层,包括相对湿度 (RH) 高的环境。例如,由这些材料形成的涂层可显示出在 75% RH 下的氧渗透率是在 50% RH 下的氧渗透率的不多于 5 倍,以及优选比在 50% RH 下的氧渗透率的不超过 3 倍。

[0037] 聚合成分可包括单体聚胺,或通过反应初始的单体聚胺制成的带聚胺功能 (polyamine functional) 的加合物。通过初级反应形成带聚胺功能的加合物具有的优点是当保持树脂的线性度时可增加分子量,从而避免凝结 (gelation)。使用具有不超过两个基本氨基 ($-\text{NH}_2$) 的聚胺以制成加合物用来避免凝结。此外,在施加到基板上之前环氧和胺反应物的摄取所需的通常的时间周期可通过预反应形成加合物而被降低或消除。当初始聚胺预反应以形成加合物时,大约 10%~80% 的,优选 20%~50% 的由聚胺构成的活性胺氢 (amine hydrogens) 可在形成加合物的过程中与环氧基团反应。预反应少量活性胺氢降低了预反应步骤的有效性并在聚合物产物中提供少的线性度,这是形成加合物的优点之一。由于必须留下充足的活性胺氢基团不反应以便在最后的固化步骤中为反应提供反应部位,因此预反应较大部分的活性胺氢不是优选的。如果对摄取时间的要求可被容许,涂层也可以在不形成加合物的情况下而产生。在这种情况下,固化所需的所有聚环氧化物可与初始的单体聚胺混合。在允许摄取时间之后,混合物可被施加到基板并在原地被固化。通过上述无加合物的方法产生的涂层理论上可认为与使用加合物产生的涂层等效。

[0038] 优选地,聚胺成分的特征是在其化学结构中具有大部分芳香族含量。更具体的,至少 50%,优选至少 70% 的碳原子存在于例如亚苯基,亚萘基和 / 或蒽基的芳香环中。上述可包括芳香胺,其中胺基直接附着于芳香环,或优选氨基亚烷基 (aminoalkylene) 化合物,其中氨基团通过烷基团附着于芳香基团。优选亚烷基是小亚烷基,最优选亚甲基。在后者的情况下,当芳香基是亚苯基时,聚胺是亚二甲苯基二胺 (xylylenediamine)。

[0039] 在一个实例中,聚胺加合物通过单体聚胺与环氧氯丙烷 (epichlorohydrin) 反应形成。通过存在碱的情况下执行聚胺与环氧氯丙烷反应,主要反应产物包括通过 2-羟基丙烯 (2-hydroxypropylene) 链接而结合的聚胺分子。间苯二甲基二胺 (metaxylylenediamine), 优选的聚胺,与环氧氯丙烷的反应在 U. S. 专利

No. 4, 605, 765 (Miyamoto, 等人) 中被描述, 在此引入其公开作为参考, 并且上述产品可从 Mitsubishi Gas Chemical Company 的“GASKAMINE™ 328”商业上得到。

[0040] 优选地, 聚环氧化物成分的特征是在其化学结构中具有大部分芳香族含量。优选地, 聚环氧化物成分具有平均至少约 1.4 的 1,2-环氧功能, 以及更优选约 2.0 或更高, 例如聚环氧化物具有 2~4 的 1,2-环氧功能。在本发明中, 三功能性的和四功能性的聚环氧化物也是有用的, 其包括包含胺基的物质。含胺的四功能性的聚环氧化物的实例包括 N, N, N', N'-四(环氧基甲基)-1,3-苯二甲基胺 (N, N, N', N'-tetrakis(oxiranylmethyl)-1,3-benzene dimethanamine) (可从 Mitsubishi Gas Chemical Co. 的“TETRAD™ X”得到); N, N, N', N'-四(环氧基甲基)-1,3-环己烷二甲基胺 (N, N, N', N'-tetrakis(oxiranylmethyl)-1,3-cyclohexane dimethanamine) (可从 Mitsubishi Gas Chemical Co. 的“TETRAD™ C”得到); 和四缩水甘油基-双(对氨基苯基)甲烷 (tetraglycidyl-bis(para-aminophenyl)methane) (可从 Ciba-Geigy 的“MY-720”得到)。其它含胺的聚环氧化物包括缩水甘油苯胺和三缩水甘油基氨基苯酚。

[0041] 虽然由双酚 (bisphenol) 构成的二环氧甘油醚 (diglycidylethers), 例如由双酚 A 构成的二环氧甘油醚或由双酚 F 构成的二环氧甘油醚可被允许用于制造聚胺加合物, 但它们不是优选的。已固化的分子网状物可包含按重量计算高达 30% 的双酚基团的剩余物, 但是优选实施例一点也不包含。如果任何双酚环氧树脂类 (bisphenolepoxies) 将被包括, 为了低的氧渗透率, 双酚 F 的二环氧甘油醚优选于基于环氧衍生物的双酚 A。已被理论化的是, 双酚 A 中存在的甲基对隔氧特性具有有害的效应。因此, 包含在双酚 A 中的异亚丙基团优选被避免。其它未被取代的烷基被认为具有类似的效应, 尤其是包含长于两个的碳链的未被取代的烷基, 并且包含上述基团 (例如由 1,4-丁二醇构成的二环氧甘油醚) 的组成优选被避免。

[0042] 在由聚胺和聚环氧化物反应形成固化的阻挡涂层的过程中, 聚胺的每个胺氢 (amine hydrogen) 从理论上能够和一个环氧基反应并且被认为是一种胺等价物。因此, 主要的胺氮 (amine nitrogen) 在与聚环氧化物反应以形成阻挡材料的过程中被认为是双功能性的。优选地, 已固化的反应产物包含大量的未反应的胺氢。为使阻挡特性最大化, 使聚胺反应物的量最大化通常是可取的, 但是不足的环氧基团数量不能提供足够的交联以产生强的, 防潮的, 防溶解的薄膜。同样, 使用多于优选数量的环氧会产生过多的交联和太脆的薄膜。当在形成加合物阶段和固化阶段使用聚环氧化物时, 它们可以是相同的聚环氧化物或者它们可以是不同的聚环氧化物。此处推荐的聚环氧化物或聚胺的混合物可用于代替纯化合物。

[0043] 隔氧涂层的固化的聚合网状物包括聚胺和聚环氧化物成分的剩余物。优选地, 隔氧涂层的特征是具有高含量的芳基胺类 (aryl amine) 基团和 / 或芳基氨基甲基类 (aryl aminomethyl) 基团, 和 / 或高含量的芳基醚类 (aryl ether) 基团和 / 或芳基酯类 (aryl ester) 基团, 其中半胺 / 氨基甲基优选通过 2-羟基丙基连接到半醚 / 酯。优选的芳基是亚苯基, 亚萘基, 和蒽基。优选地, 固化的隔氧材料的特征是一种化学结构, 其中以下基团的组合包括按重量计算至少 65%, 优选至少 80%, 最优选至少 95% 的固化网状物: $> \text{N}-\text{CH}_2-\text{Aryl}-\text{CH}_2-\text{N} <$, $> \text{N}-\text{Aryl}-\text{N} <$, $-\text{O}-\text{Aryl}-\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{Aryl}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O} =)\text{C}-\text{CH}_2-\text{Aryl}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 。在这些分子式中, 标记“ $-\text{Aryl}-$ ”表示亚

苯基团,亚萘基团,或蒽基团。优选地,芳基包含间亚苯基(meta-phenylene)或半 2,6-亚萘基(2,6-naphthalene moiety),其中包括其取代的衍生物。同样优选的,聚胺单体中未被取代的亚烃基包含两个或更少的碳原子。

[0044] 基本上包括这些基团的隔氧材料的实例是通过间苯二甲基二胺和环氧氯丙烷(聚胺成分)的加合物与 N, N, N', N' - 四(环氧基甲基)-1,3- 苯二甲基胺(聚环氧化物成分)反应形成的网状物。所希望的分子基团可通过初始的聚胺,聚胺加合物,或聚环氧化物固化成分引入固化的聚合网状物。上述的各种芳香族成员的取代可以用反应物中相同的分子互相结合被提供。

[0045] 聚胺成分和聚环氧化物成分的混合物可以以纯的形式或在溶剂中被施放到器件。该施加可包括例如喷涂,滚压,浸渍,刷光等普通的方法。喷涂施加或滚压施加是优选的。例如,可以采用用于施加可固化涂层成分的普通的喷涂技术和设备。优选地,已固化的隔氧涂层具有小于 75 微米(μm)的厚度。更优选地,涂层厚度是 $1 \sim 60 \mu\text{m}$,以及更更优选地是 $2 \sim 40 \mu\text{m}$ 。优选的,导电聚合物组成的 100% 的暴露表面区域被隔氧材料覆盖。然而,不完全的覆盖也能提供有用的器件。例如,隔氧涂层可包含一个或多个小孔而不会明显破坏器件的 PTC 特性。优选地,导电聚合物组成的至少 90% 暴露表面区域被覆盖,以及更优选地,至少 99% 暴露表面区域被覆盖。

[0046] 当从溶剂施加时,准备好施加的带胺功能的聚合树脂的溶液将具有的固体树脂的重量百分比的范围为按重量计算从约 15% 到约 50%,对于采用预反应加合物方法的实施例来说优选按重量计算从约 25% 到约 40%。较高重量百分比的固体会存在施加困难,尤其是喷涂施加,而较低的重量的百分比在热固化阶段的过程中将需要移除大量的溶剂。对涉及聚胺和聚环氧化物直接反应的涂层形成来说,高于 50% 的固体含量可被成功地施加。

[0047] 如果溶剂用于施加聚胺-聚环氧化物涂层,该溶剂对正被上涂覆的 PTC 器件的暴露部分应该是惰性的。即,溶剂优选不被导电聚合物组成吸收并且优选不与组成发生化学反应。可以选择溶剂在其施加到器件的过程中为液体组成提供所希望的流动性的能力。合适的溶剂包括氧化的溶剂,例如乙二醇醚类,例如 2- 甲氧基乙醇(2-methoxyethanol), 2- 乙氧基乙醇(2-ethoxyethanol), 2- 丙氧基乙醇(2-propoxyethanol), 2- 丁氧基乙醇(2-butoxyethanol), 1- 甲氧基-2- 丙醇等,或醇类,例如甲醇,乙醇,丙醇等。乙二醇醚类,例如 2- 丁氧基乙醇和 1- 甲氧基-2- 丙醇是比较优选的,并且 1- 甲氧基-2- 丙醇是最优选的。优选使用 1- 甲氧基-2- 丙醇是因为其快速的蒸发速率会将已固化薄膜中的溶剂滞留性减到最小。为在使用预反应加合物的一些实施例中获得所希望的流动特性,优选使用 2- 丁氧基乙醇。在为流动性的原因不需要慢蒸发溶剂的施加中,此处所列出的溶剂可用较不贵重的溶剂例如甲苯或二甲苯来稀释。溶剂也可以是卤代烃,例如,氯代烃类,例如二氯甲烷, 1,1,1- 三氯乙烷等(通常考虑快速蒸发的溶剂),其在得到固化的阻挡薄膜方面特别有用。还可以采用上述溶剂的混合物。未卤化的溶剂是优选的,其中生成的阻挡材料希望是无卤化物的。树脂也可以在水介质中,即未成胶的带聚胺功能的聚合树脂可以是水溶液或水分散体。例如,当用于固化涂层的聚环氧化物是水溶性的聚环氧化物时,未成胶的带聚胺功能的聚合树脂可用作水溶液。否则,如果是水不溶性的聚环氧化物,未成胶的带聚胺功能的聚合树脂可具有充足的用有机酸或无机酸中和的胺基团以允许未成胶的带聚胺功能的聚合树脂在水介质中溶液化,其中有机酸例如甲酸,乳酸,或乙酸,以及无机酸例如盐酸或磷酸。

[0048] 隔氧涂层组成还可以包括填充物。例如,添加颜料可进一步降低生成的阻挡材料的透气性。在对降低透气性有用的颜料中可包括二氧化钛,云母类,白炭黑,滑石和铝颗粒或玻璃颗粒,例如薄片。云母类,铝薄片和玻璃薄片可以是优选的,这是因为这些颜料具有盘状结构。通常,当颜料包括在涂层组成中时,颜料与粘合剂的重量比小于约 1 : 1,优选小于约 0.3 : 1,以及更优选从约 0.05 : 1 到约 0.2 : 1,其中粘合剂的重量是涂层组成中的聚胺-聚环氧化物树脂的总的固体重量。填充物在聚胺-聚环氧化物隔氧材料中的使用在例如 U. S. 专利 No. 5,840,825 (Carlblom 等人) 中被公开,其在此被引入作为参考。优选地,填充物的特征是片状型填充物。优选地,片状型填充物存在于隔氧材料中,其数量范围为从约 2 到约 40 的重量百分比,比较优选从约 5 到约 40 的重量百分比,以及更优选从约 5 到约 25 的重量百分比。任何与上述阻挡涂层组成兼容的合适的片状型填充物都可被使用。上述合适的填充物的实例包括云母,蛭石,粘土,滑石,云母氧化铁 (micaeous iron oxide),硅石,已成薄片的金属,已成薄片的石墨,已成薄片的玻璃,已成薄片的酞花青。由于云母可从商业上得到,因此希望使用云母。

[0049] 除了填充物,隔氧涂层组成可包括其它添加剂。例如,根据器件的元件的表面特性可添加硅氧烷和 / 或表面活化剂。另外,偶联剂或催化剂可存在以影响组成的固化和 / 或组成与器件的结合。

[0050] 在将热固性的隔氧材料施加到导电聚合物组成上的过程中,涂层组成的成分,例如聚环氧化物和聚胺,首先被充分混合,然后借助适当的方法例如喷涂被施加。在混合之后,在施加前涂层组成也可保持从约 5 分钟到约 60 分钟的一段时间(被称为摄取时间)以改善固化和透明度。当聚胺是预反应的加合物时或当溶剂是 2-丁氧基乙醇时,该摄取时间通常被消除。在施加涂层组成之后,通过允许在几个小时到几天或更长的时间内逐步固化可以在与环境温度即约 21°C (70° F) 一样低的温度下固化。然而,上述的低温固化比商业生产线所希望的要慢,并且不能有效地从固化的涂层中移除溶剂。因此,优选地,在升高的温度下通过加热固化涂层,该温度尽可能高而不会使塑料基板变形和充分高以有效地将特定溶剂从涂层中驱除。对于相对“慢”的溶剂,即具有相对低的蒸发速率的溶剂来说,从约 54°C (130° F) 到约 110°C (230° F),优选从约 71°C (160° F) 到约 93°C (200° F) 的温度保持约 1 分钟到约 60 分钟是合适的。对于相对“快”的溶剂,即具有相对高的蒸发速率的溶剂来说,在 100° F 到 71°C (160° F),优选从约 49°C (120° F) 到 66°C (150° F) 的范围内的温度是合适的。热固性涂层组成可作为单层被施加和固化或可以一个或多个加热阶段作为多层被施加以除去溶剂。

[0051] 包含导电聚合物组成和在导电聚合物组成上的隔氧涂层的电气器件可具有低电阻率。例如,包含基于金属的导电填充物的器件的电阻可小于 1ohm。优选地,包含基于金属的导电填充物的器件的电阻小于 0.50ohm,以及更优选小于 0.10ohm,例如 0.015ohm。

[0052] 通过以下实例说明本发明,其中实例 1,2,3,和 6 是比较实例。实例 1-含镍的 PPTC 器件

[0053] 导电聚合物组成是这样准备的,即将 43 的体积百分比(vol%)的镍粉末(来自 Inco Special Products, Wyckoff, NJ 的 INCO™ 255),47vol%的高密度聚乙烯(HDPE; 来自 Equistar, Houston, TX 的 PETROTHENE™LB 832),10vol%的 MgOH₂(来自 Lonza, Fair Lawn, NJ 的 MAGNIFIN™ H10),和每一百聚合物(PHP)的 2 份锆酸盐偶联剂(来自 Kenrich,

Bayonne, NJ 的 NZ-33) 混合。组成在转速为 60rpm 的 Brabender 混合器中在 180℃ 的温度下混合 10 分钟。接着已混合的组成被压缩铸模成厚度为 0.51mm 的 0.51mm(0.020 英寸) 见方平板。

[0054] 层叠结构是这样制备的,即将导电聚合物平板放置在两个具有 0.025mm(0.001 英寸) 厚的电沉积的镍箔 (Fukuda, Kyoto, Japan) 薄片之间,并且使平板和箔片受到加热和加压。该层叠结构受到 100Mrad 的辐照以交联组成。从交联的叠层上切割下尺寸为 3mm×4mm 的各个芯片。尺寸为 2.5mm×15.5mm 的镍带引线 (nickel strap lead) 附着于每个镍表面以形成如图 1 和图 2 中说明的器件。

[0055] 实例 2- 包含碳黑的 PPTC 器件

[0056] 导电聚合物组成是这样制备的,即将 25vol% 的碳黑粉末 (来自 Columbian Chemical Marietta, GA 的 RAVEN™ 430U), 60vol% 的高密度聚乙烯 (PETROTHENE™ LB 832), 和 15vol% 的 MgOH₂ (5A 来自 Kisuma, Veendam, the Netherlands) 混合。组成在 Buss 混配机中混合,接着被挤压成片形式。

[0057] 然后除了聚合物的中心层包含具有 4 个挤压的薄片堆以提供厚度约为 2.0mm(0.080 英寸) 的导电聚合物之外,如实例 1 中所述被挤压的聚合物组成被层叠和交联。从交联的叠层上切割下尺寸为 140mm²(0.217in²) 的各个芯片。引线附着于每个镍表面以形成如图 1 和图 2 中说明的器件。使用 22A WG 镀锡的铜引线通过浸焊形成引线。

[0058] 实例 3- 涂有环氧的含 Ni 器件

[0059] 如实例 1 中形成的器件涂有 Loctite™ 3981 Hysol™ 环氧树脂 (Henkel Loctite Corp., Rocky Hill, CT)。器件被放置在模子中以及环氧树脂浇铸到模子中的器件周围。接着模子被放置在炉中以在 125℃ 下固化 30 分钟;固化之后,从模子中移出带涂层的器件。涂层厚度为约 300-350 μm。

[0060] 实例 4- 涂有聚胺-聚环氧化物的含 Ni 器件

[0061] 如实例 1 中形成的器件用 BAIROCADE™ BEER GRADE 聚胺-聚环氧化物 (PPG; Springdale, PA) 涂覆。用聚胺-聚环氧化物的前驱物的液体混合物刷涂器件,接着把器件放置在 125℃ 的炉中 5 分钟。通过重复两次刷涂和炉加热步骤来施加第二和第三层。涂层的总厚度是 25-30 μm。

[0062] 实例 5- 填充了的涂有聚胺-聚环氧化物的含 Ni 器件

[0063] 如实例 1 中形成的器件涂有包含 20wt% 的盘状填充物的聚胺-聚环氧化物。涂层组成通常根据 U.S. 专利 No. 5,840,825 (Carlblom 等人) 的实例 XVIII 制备,并包括 12.5wt% 的 GASKAMINE™ 328 (Mitsubishi Gas Chemical Company), 7.5wt% 的 TETRAD™ X (Mitsubishi Gas Chemical Company), 71.1wt% 的 1-甲氧基-2-丙醇 (DOWANOL™ PM, Dow Chemical Co.), 4.9wt% 的铝硅石粘土 (aluminum silica clay) (Engelhard Corp.), 和 4.0wt% 的乙酸乙酯。用该混合物刷涂器件,接着把器件放置在 125℃ 的炉中 5 分钟。通过重复两次刷涂和炉加热步骤来施加第二和第三层。涂层的总厚度是 25-30 μm。

[0064] 实例 6- 涂有聚酯的含碳黑器件

[0065] 如实例 2 中形成的器件涂有 RANBAR™ 聚酯 (Ranbar Technology; Manor, PA)。把器件浸在聚酯树脂中,在室温下干燥,接着把器件放置在 125℃ 的炉中 30 分钟。涂层的总厚度

是 40–50 μm 。

[0066] 实例 7– 涂有聚胺 – 聚环氧化物的含碳黑器件

[0067] 如实例 2 中形成的器件涂有 BAIROCADE™BEER GRADE 聚胺 – 聚环氧化物。用聚胺 – 聚环氧化物前驱物的液体混合物刷涂器件,接着把器件放置在 125℃ 的炉中 5 分钟。通过重复两次刷涂和炉加热步骤来施加第二和第三层。涂层的总厚度是 25–30 μm 。

[0068] 实例 8– 涂有聚胺 – 聚环氧化物和聚酯的含碳黑器件

[0069] 如实例 2 中形成的器件涂有 RANBAR™ 聚酯和 BAIROCADE™BEERGRADE 聚胺 – 聚环氧化物。把器件浸在 Ranbar 树脂中,在室温下干燥,接着把器件放置在 125℃ 的炉中 30 分钟以提供约 40–50 μm 厚的层。用聚胺 – 聚环氧化物前驱物的液体混合物刷涂器件,接着把器件放置在 125℃ 的炉中 5 分钟。通过重复两次刷涂和炉加热步骤来施加第二和第三层。聚胺 – 聚环氧化物涂层的总厚度是 25–30 μm 。

[0070] 带涂层的器件的老化试验

[0071] 对实例 1 和实例 3–8 的器件进行老化试验,其中器件被保持在高于使器件跳入有阻力状态所需的电压的电压处。接着电阻作为时间的函数被测量。对于 PPTC 器件来说可取的是将初始电阻保持尽可能长的时间。对于实例 1,3–5 的含 Ni 器件来说,外加电压是 12V。对于实

[0072] 例 6–8 的含碳黑器件来说,外加电压是 60V。

[0073] 图 4 是基于 Ni 的器件的老化结果图。涂有热固性聚胺 – 聚环氧化物的器件显示出最好的结果,保持其初始电阻超过 1,000 小时。比较地,涂有普通环氧涂层的器件显示出在 1,000 小时处电阻增加了几乎两个数量级,而未带涂层的器件显示出电阻增加超过三个数量级。

[0074] 图 5 是基于碳黑的器件的老化结果图。随着时间的变化,涂有普通聚酯涂层的器件比包括热固性聚胺 – 聚环氧化物涂层的器件显示出大得多的电阻增加。

[0075] 因此,意图是前面详细的描述可被认为是说明性的而不是限制的,以及应当理解下面的权利要求,包括所有的等价物,旨在限定本发明的精神和范围。

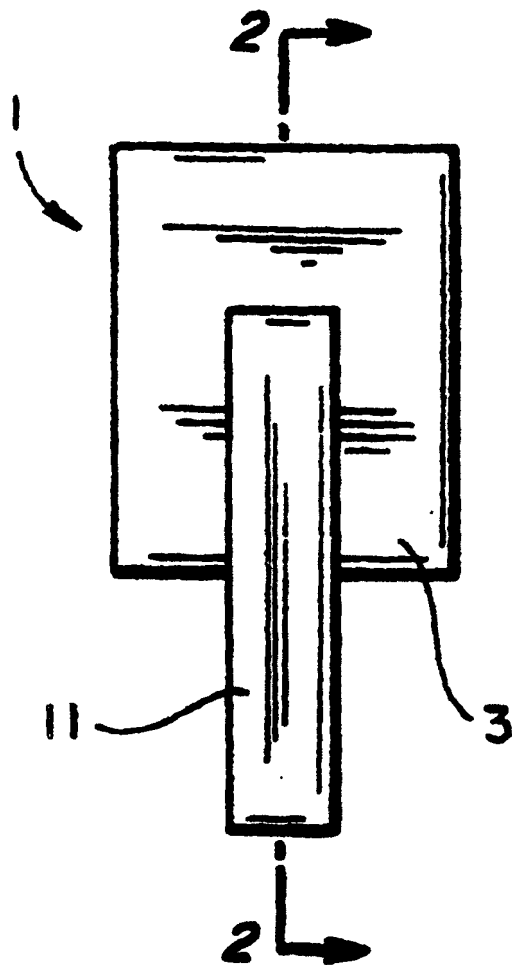


图 1

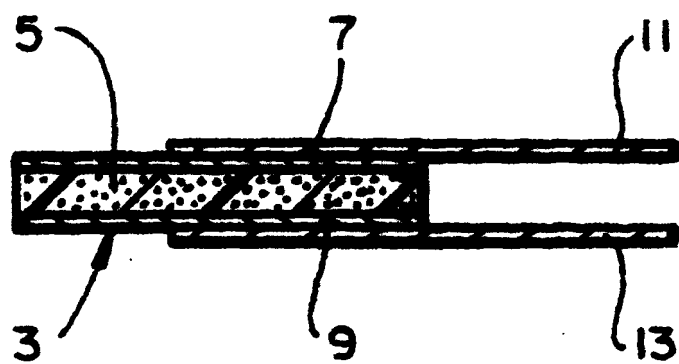


图 2

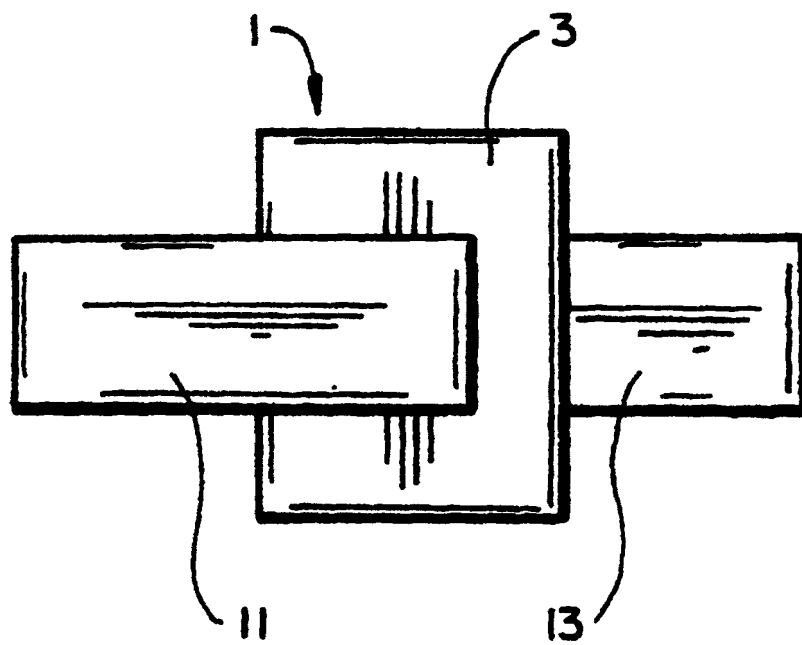


图 3

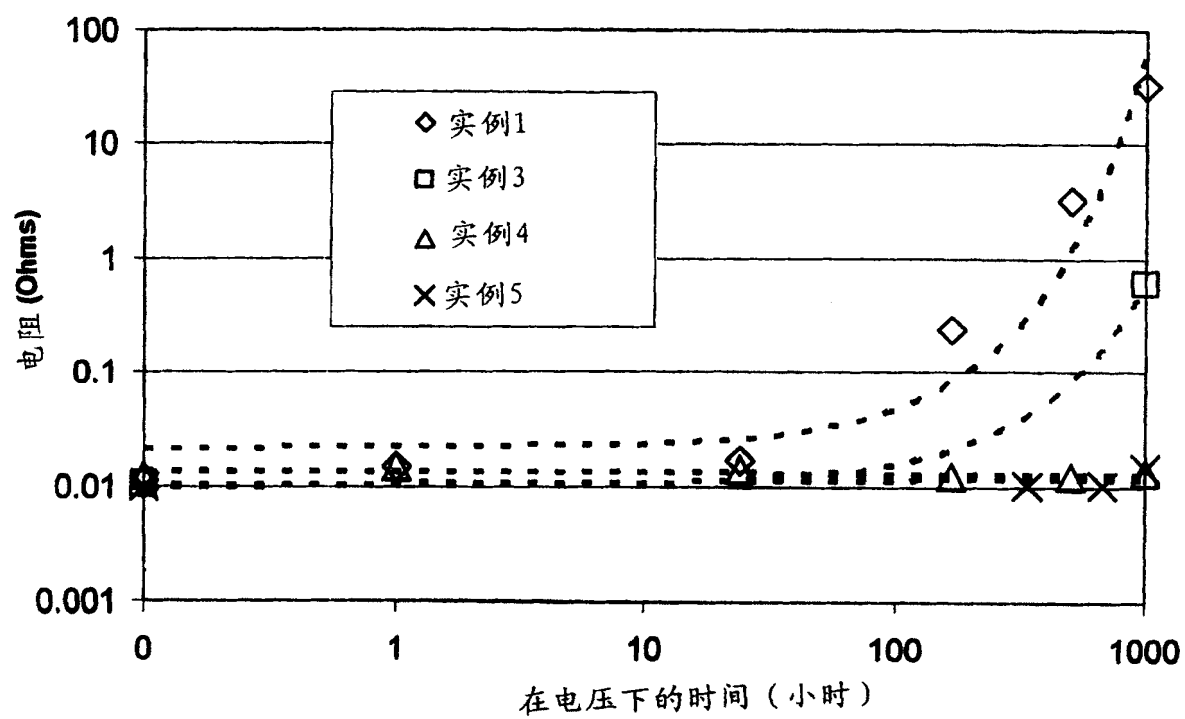


图 4

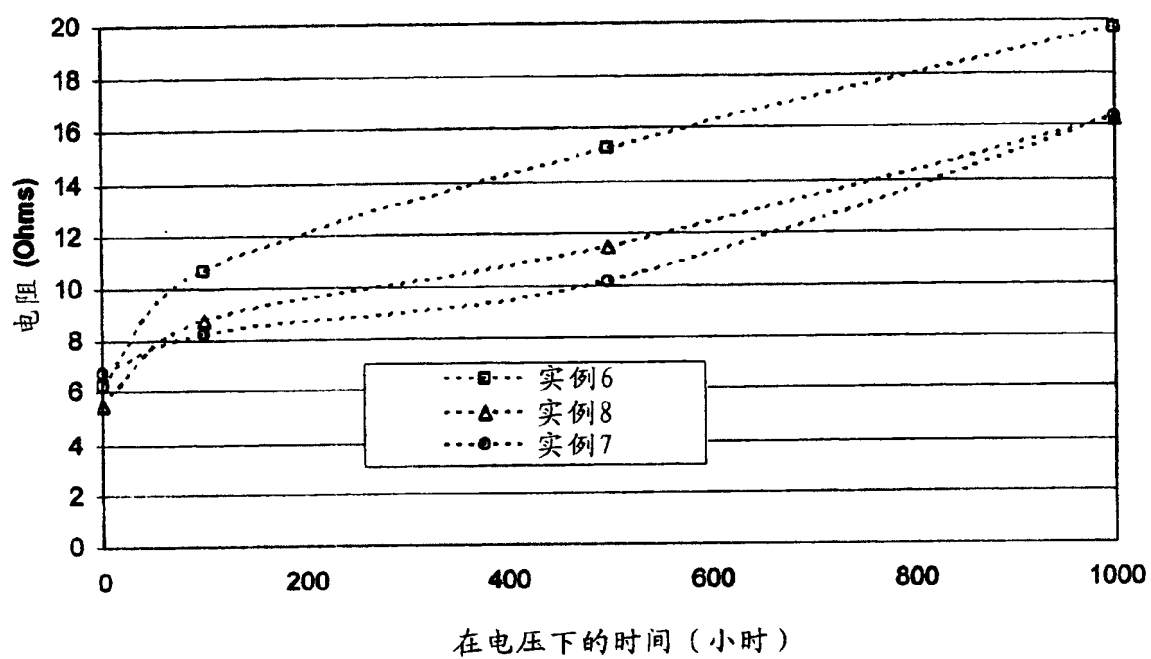


图 5