

302486

302486

申請日期	85. 5. 24.
案 號	85106205
類 別	H01C 7/00

A4  
C4  
公告本

(以上各欄由本局填註) · Cl<sup>3</sup>

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	電非線性組合物及裝置
	英 文	"ELECTRICALLY NON-LINEAR COMPOSITION AND DEVICE"
二、發明 人	姓 名	1. 威廉·H·賽蒙林格三世 2. 魯道夫·R·布科尼克 3. 尤啓孫
	國 籍	1. 美國            2. 加拿大            3. 韓國
	住、居所	1. 美國北卡羅萊納州拉雷夫市耶茲伍德街2916號 2. 美國北卡羅萊納州查波谷市雷西達廣場100號 3. 美國加州紅木市克林頓街67B
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商雷臣公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國加州門羅公園憲法大道300號
	代 表 人 姓 名	荷伯特·吉·伯卡

308486

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1995.6.7 案號：08/481,028，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

發明背景發明領域

本發明係關於一種電非線性組合物及包含此種組合物之裝置。

發明簡介

電非線性組合物一般用以保護電子設備與電路。此種組合物通常具有非線性之電阻係數，當暴露於超過一臨界值(threshold value)之電壓下時，電阻會降低。此值即為所知之崩潰電壓(breakdown voltage)。具非線性電子模式之組合物揭露於美國專利號 4,977,357 (Shrier)與 5,294,374 (Martinez et al)、國際專利申請案號 PCT/US95/06867 (Simendinger et al, 1995年5月30日提申請)、以及美國專利申請案號 08/046,059 (Debbaut et al, 1993年4月10日提申請)中。一般而言，於裝置中使用此種組合物提供了其它保護元件，即一級保護元件，以外之二級或支援保護。二級角色之使用係為必需者，因為傳統組合物一般而言無法以如氣體放電管等裝置之方式容納一級保護之動作所需之能量位準。而且，此種組合物通常具有隨連續脈衝而降之崩潰電壓，使其於重覆使用時不穩定。

發明概述

吾人已發現可藉由選擇微粒填料之組合、將該等填料分散於一聚合物成分中、並使該等填料排列於整個聚合物成分之分隔區域中而得致崩潰期間具高能量攜帶能力與改良穩定度之電非線性組合物。在第一方面中，本發明提供一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

種電非線性組合物，其包含

- (1) 聚合物成分，
- (2) 具磁性及導電性之第一種微粒填料，以及
- (3) 具磁性之第二種微粒填料，其具有至少  $1 \times 10^4$  歐姆一公分之電阻係數。

該第一與第二種填料被排列於聚合物成分中之分隔區域中。

本發明第一方面之組合物可用以製造一種電裝置，其本身可作為保護電子元件(如電信通訊電路中之一級保護裝置)之用，而非僅作為一支援包括保護裝置之用，因此可取代如氣體放電管與閘流晶體管(thyristor)等樑桿裝置(crowbar device)。因此，在第二方面，本發明提供一種電裝置，其包括

- (A) 包含本發明第一方面之組合物之電阻元件；
- (B) 具第一電阻係數之第一個電極，電連接於該電阻元件；及
- (C) 具第二電阻係數之第二個電極，電連接於該電阻元件，使電流可流經該電阻元件與該等電極間；

該第一與第二種填料被排列於由第一個電極延伸經該電阻元件至第二個電極之分隔區域中。

### 簡單圖式說明

本發明得藉圖式加以說明，其中圖1為本發明電裝置之一示意切面圖；

圖2係本發明另一電裝置之一示意切面圖；

### 五、發明說明 ( 3 )

圖3係用以測試本發明裝置之一測試夾具之示意切面圖；  
圖4，5，6a及6b為本發明裝置之崩潰電壓對測試數目之  
函數圖。

#### 發明之詳細說明

本發明之組合物具有電非線性效果。在說明書中，"非線性"一詞係指該組合物於所提供之電壓小於脈衝崩潰電壓時本質上為非導電性，亦即，其電阻係數大於 $10^6$ 歐姆-公分，較佳大於 $10^8$ 歐姆-公分，但當所提供之電壓等於或大於脈衝崩潰電壓時隨即變成導電性，即其電阻係數本質上小於 $10^6$ 歐姆-公分。在很多應用中，該組合物較佳具有大於 $10^8$ 歐姆-公分，如 $10^9$ 歐姆-公分，之"非導電狀態"電阻係數，以及小於 $10^3$ 歐姆-公分之"導電狀態"電阻係數。

該電非導性組合物包含一聚合物成分，其用作一基質以包含該第一、第二與選擇性存在之第三種填料。該聚合物成分可為任何適合的聚合物，舉例而言如聚烯烴、氟聚合物、聚醯胺、聚碳酸酯、或聚酯等墊塑性材料；如環氧化物等熱固性材料；彈性體(包括矽氧彈性體、丙烯酸酯、聚胺基甲酸乙酯、聚酯、以及液態乙烯/丙烯/二烯單體)；滑脂(grease)；或凝膠。該聚合物成分較佳為一可熟化之材料，亦即暴露於適當之熟化條件，如熱、光、幅射、微波、或化學成分，下可進行物理及/或化學變化者。該聚合物成分一般而言以總組合物體積之30至99.8%，較佳35至95%，尤佳40至90%之量存在。

在很多應用中，該聚合物成分包含一聚合凝膠，亦即穩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

態下不流動之本質上稀的交聯溶液。該提供連續網結構之交聯可為物理或化學鍵結、結晶或它種連接之結果，且必須於凝膠之使用條件下維持原狀。大部分之凝膠包含一流體延伸之聚合物，其中一流體，如油，填充該網之空隙。適合之凝膠包括含矽氧(如聚有機矽氧烷系統)、聚胺基甲酸乙酯、聚脲、苯乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-異戊間二烯共聚物、苯乙烯-(乙烯/丙烯)-苯乙烯(SEPS)塊狀共聚物(Kuraray公司以Septon™商標名供應)、苯乙烯-(乙烯-丙烯/乙烯-丁烯)-苯乙烯塊狀共聚物(Kuraray公司以Septon™商標名供應)、及/或苯乙烯-(乙烯/丁烯)-苯乙烯(SEBS)塊狀共聚物(Shell Oil Co.公司以Kraton™商標名供應)。適合之延伸劑流體包括礦油、蔬菜油、石蠟油、矽氧油、如苯-1,2,4-三羧酸酯(trimellitate)之塑化劑，或這些之混合物，一般而言其量為不含填料膠體總重之30至90%。該凝膠可為熱固性凝膠，如矽氧膠，其中之交聯係藉多官能基交聯劑之使用而形成，或熱塑性凝膠，其中定義域(domain)之微相分離作為連接點。適用為組合物中聚合物成分之凝膠之揭露可見於美國專利號 4,600,261 (Debbaut)、4,690,831 (Uken et al)、4,716,183 (Gamarra et al)、4,777,063 (Dubrow et al)、4,864,725 (Debbaut et al)、4,865,905 (Uken et al)、5,079,300 (Dubrow et al)、5,104,930 (Rinde et al)、及 5,149,736 (Gamarra)；以及國際專利公告號 WO86/01634 (Toy et al)、WO88/00603 (Francis et al)、WO90/05166 (Sutherland)、WO91/05014 (Sutherland)及 WO93/23472 (Hammond et al)。

## 五、發明說明 ( 5 )

爲了容納必要負載量之微粒填料，並使填料於該聚合物成分中排列，該聚合物成分於任何熟化處理前較佳具有室溫下至多200,000 cps，尤佳至多100,000 cps之黏度，更佳至多5,000 cps之黏度，特佳至多1,000 cps之黏度。若該聚合物成分可熟化，此黏度一般以布魯克菲(Brookfield)黏度計於熟化溫度 $T_c$ 下測量，若該聚合物成分不可熟化，則於微粒填料分散然後排列之混合溫度下測量。

至少兩種不同型式之微粒填料存在於該聚合物成分中。第一種微粒填料同時具磁性與導電性。在說明書中，"導電性"一詞係指具導性或半導體性之填料，其電阻係數小於 $1 \times 10^2$ 歐姆-公分，較佳更低，即低於1歐姆-公分，尤佳低於 $1 \times 10^{-1}$ 歐姆-公分，特低於 $1 \times 10^{-3}$ 歐姆-公分。在說明書中，所用之"磁性"一詞係包括亞鐵磁、鐵磁、及順磁材料。該填料可爲完全磁性，如鎳球，其可包括一具有磁性塗佈之非磁性核心，如外覆鎳之陶磁粒子，或可包括具非磁性塗佈之磁性核心，如外覆銀之鎳粒子。適合之第一種填料包括鎳、鐵、鈷、氧化鐵、外覆銀之鎳、外覆銀之氧化鐵、或這些材質之合金。若該聚合物成分爲凝膠，重要者爲該所選擇之填料不可干擾凝膠之交聯，亦即不可"毒害"它。第一種填料一般而言以總組合物體積之0.1至30%，較佳1至25%，尤佳2至20%之量存在。

該第二種微粒填料係爲磁性，且在磁方向上之電阻係數至少爲 $1 \times 10^4$ 歐姆-公分。在很多應用中，該第二種微粒填料係非導電性，亦即其具有大於 $1 \times 10^6$ 歐姆-公分之電阻係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

數。適合之第二種填料包括石榴石(garnet)，即分子式為 $M_3Fe_5O_{12}$ 之物質，此處之M為Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Td、Dy、Ho、Er、Tm、Yb與Lu；以及肥粒鐵，即分子式為 $MFe_2O_4$ 之物質，此處之M為Zn、Mn、Fe、Co、Ni、Cu與Mg。尤佳之第二種填料為含六角肥粒鐵物質者，亦即含有 $MFe_{12}O_{19}$ 分子式之物質者，此處之M為Ba、Pb與Sr；分子式為 $M_2BaFe_{16}O_{27}$ 者，此處之M為Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、NiFe、ZnFe與MnZn；或分子式為 $M_2Ba_2Fe_{12}O_{22}$ 者，此處之M為Mg、Mn、Fe、 $CO_2$ 、Ni、Cu與Zn；以及其它肥粒鐵。特別有利者為 $BaFe_{12}O_{19}$ 。此種六角肥粒鐵在磁方向上為非導電性，雖然其可於基礎平面(basal plane)上具有一些導電度。該第二種填料一般而言以總組合物體積之0.1至30%，較佳1至25%，尤佳2至20%之量存在。

該組合物亦可包含一或多個視需要存在之非導電性第三種微粒填料，亦即具有大於 $1 \times 10^6$ 歐姆-公分之電阻係數，且其為非磁性。適合之第三種填料包括矽石、氧化鋁、三水合氧化鋁、氫氧化鎂或硼酸鋅、三氧化銻、如氧化十溴二苯基等之鹵化化合物、以及含磷化合物。該第三種填料以總組合物體積之0至60%，較佳5至50%，尤佳10至40%之量存在。當該第三成分包含一電弧抑制劑(arc suppressing agent)或火焰延遲劑(flame retardant)(如硼酸鋅)以及一氧化劑(如過氯酸鎂或過錳酸鉀)時，可得致在高電流條件(如250A)下有極佳表現之組合物。較佳者為該氧化劑以該電弧抑制劑或火焰延遲劑之0.1至1.0倍之量存在。當該氧化劑於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

混合前塗佈於該電弧抑制劑或火焰延遲劑上時，可達到尤佳之效果。當我們不希望被任何理論所束縛時，據信硼酸鋅與氧化劑之存在控制了電子放電期間所產生電漿之電漿化學，並提供了非導電性之放電產物。

填料之體積負載、形狀與尺寸會影響該非線性電性與該組合物之崩潰電壓，一部分是因為粒子間之間隔。任何形狀之粒子均可使用，如球形，片狀、纖維、或棍狀。有用之組合物可以具有平均粒徑0.1至300微米之第一種填料製備，較佳0.5至200微米，尤佳1至200微米，特佳1至100微米。該第二種填料較佳具有0.1至100微米之平均粒徑，更佳為0.1至50微米。尤佳者為該第二種填料具有比第一種填料小，且常為基本上小例如10倍之平均粒徑，以於排列期間得致良好的堆疊。就大部分之應用而言，每單位體積中之排列行數愈大愈好，以增加及/或維持崩潰電壓之穩定度，故相當小粒徑之填料對第一與第二種填料而言均較佳。亦可將不同尺寸、形狀及/或型式之粒子混合物用於該第一、第二與第三種填料。

除了微粒填料外，該組合物可包含其它傳統添加劑，包括抗氧化劑、分散劑、偶合劑、穩化劑、色素、交聯劑以及抑制劑。這些成分一般而言包括至多10%之總組合物體積，且必須經選擇以避免干擾該聚合物成分所需之熟化。

本發明之組合物可以在任何適合之方式製備，例如融熔摻雜、溶劑摻雜或內延混合。因該聚合物成分較佳具有相當低的黏度，尤其在熟化之前，故該等填料可利用手或機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

械式攪拌器混入該聚合物成分中。混合進行至該等填料粒子均勻分散為止。該組合物可以傳統方法塑形，包括擠製、壓光、鑄造、以及壓縮模製。若該聚合物成分為膠體，該膠體可藉攪拌而與該等填料混合，而該組合物可被倒至或鑄造於一欲熟化之基板上或模型內。

爲了達到良好之電性，須使第一與第二種填料排列於聚合物成分中之分隔區域中，例如成爲從一側延伸經該聚合物成分而至另一側之一行，或於電極存在時，成爲從第一個電極延伸經該聚合物成分而至第二個電極之一行，以形成一電阻元件。此種定義域可造成具磁性之第一與第二種填料粒子排列之磁場存在下形成。當此種排列發生於樹脂之熟化期間時，可提供足以使該等粒子排列之場強度之任何磁場型式均可使用。吾人發現就黏度小於10,000 cps之未熟化樹脂而言，80至1200高斯間之磁場強度爲足夠強者。任何型式之傳統磁鐵，如陶磁或稀土族，均可使用，雖然在製造之容易度上較佳使用可適當形成線圈以產生所欲磁場之電磁鐵。通常該未熟化樹脂較佳於熟化過程中位於兩個磁鐵之間，雖然就某些應用而言，如特殊之裝置幾何形狀，或藉紫外光熟化之需要，只要有一個磁鐵位於該樹脂之一側即已足夠。該樹脂一般而言藉由一電絕緣隔離層(如聚碳酸酯、聚四氟乙烯、或矽氧片)或藉由第一與第二個電極而未與磁鐵相接觸。

本發明之組合物在電阻係數與崩潰電壓之量測上均具有優異之穩定性。該等組合物爲電絕緣，並於25°C下具有至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

少 $10^9$ 歐姆-公分，較佳 $10^{10}$ 歐姆-公分，尤佳 $10^{11}$ 歐姆-公分，特佳 $10^{12}$ 歐姆-公分之起始電阻係數 $p_i$ 。該起始電阻係數 $p_i$ 使得當該組合物形成於如下所述之標準裝置內時，起始絕緣電阻 $R_i$ 至少為 $10^9$ 歐姆，較佳至少 $10^{10}$ 歐姆，尤佳至少 $10^{11}$ 歐姆。當本發明之組合物用於電信通訊設備時，較佳為至少 $10^9$ 歐姆之 $R_i$ 值。在暴露至標準脈衝崩潰測試後，如下所述， $25^\circ\text{C}$ 下之最終電阻係數 $p_f$ 為至少 $10^9$ 歐姆-公分，而 $p_i$ 與 $p_f$ 之比至多為 $1 \times 10^3$ ，較佳 $5 \times 10^2$ ，尤佳 $1 \times 10^2$ ，特佳 $5 \times 10^1$ ，最佳 $1 \times 10^1$ 。暴露至標準脈衝崩潰測試後之標準裝置最終絕緣電阻 $R_f$ 至少為 $10^8$ 歐姆，較佳至少 $10^9$ 歐姆，尤佳至少 $10^{10}$ 歐姆。

本發明之組合物可用以製備包含一電阻元件之電裝置，該電阻元件於物理上及電性上與至少一個，較佳兩個電極(即第一與第二個電極)相接觸。每一個電極均與該電阻元件電連接，因而當該裝置連接至一電力來源時，電流可流經該元件。電極之型式隨元件之形狀而有所不同，但較佳為層狀，並為金屬箔、金屬網目或金屬墨層之形式。該第一個電極具有第一電阻係數，而第二個電極具有第二電阻係數，此二者一般而言均小於 $1 \times 10^{-2}$ 歐姆-公分，較佳小於 $1 \times 10^{-3}$ 歐姆-公分，尤佳小於 $1 \times 10^{-4}$ 歐姆-公分。特別適合之金屬箔電極包括微粗糙表面，如鎳或銅之電積層，其揭露於美國專利號4,689,475 (Matthiesen)與4,800,253 (Kleiner et al)，以及國際專利申請案號PCT/US94/07888 (Chandler et al，1995年6月7日提申請)。

## 五、發明說明(10)

視樹脂與電極之型式而定，可要求熟化直接與電極相接觸之樹脂。另外，亦可於該等電極附著至熟化之樹脂前部分或完全熟化該樹脂。後者之技術特別適用於網狀或其它有小孔的電極材料。爲了控制該電阻元件之厚度，該未熟化樹脂可倒至或設法使之位於一特定厚度模型之中，然後熟化。若至少一個而較佳兩個電極均具導電性且至少具有一些磁性部分，則可使本發明之裝置具尤佳之電穩定度。此型電極包括鎳、外覆鎳之銅、以及不銹鋼。較佳者爲整個電極表面均包含磁性物質。類似之電極與技術可用以製備如美國專利申請號08/482,064 (Munch et al, 1995年6月7日提申請)中所述之電裝置。

該聚合物成分可藉任何適合之方式熟化，包括熱、光、微波、電子束、或 $\gamma$ 幅射，並常利用基本上適於熟化樹脂之時間與溫度之組合而加以熟化。熟化溫度 $T_c$ 爲可使樹脂本質上熟化之任何溫度，即熟化樹脂至至少70%，較佳至少80%，尤佳至少90%之完全熟化。當該可熟化聚合物成分爲具玻璃轉化溫度 $T_g$ 之熱固性樹脂時，較佳於大於 $T_g$ 之熟化溫度 $T_c$ 下進行熟化。可加入如鉑觸媒之類的催化劑以肇始熟化，並控制熟化速率及/或均勻度。當聚合物成分爲膠體時，當於無填料下熟化時，該膠體較佳較硬，即具有至少100克，較佳至少200克，尤佳至少300克，例如400至600克之伏藍硬度(Volant hardness)，以盡可能減少暴露於高能條件時排列粒子之崩散。此外，較佳使該熟化膠體具有少於25%，較佳少於20%，尤佳少於15%之應力鬆解。該伏藍硬度與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

應力鬆解利用具1000克負載單元、5克觸發器、以及0.25吋(6.35 mm)球形探針之伏藍-史帝芬測試分析型號LFRA (Volland-Stevens Texture Analyzer Model LFRA)加以量測，如美國專利號5,079,300 (Dubrow et al)中所述。爲了量測膠體之硬度，將一含10克膠體之20 ml玻璃閃爍小管置於分析器中，將該不銹鋼球形探針以0.20 mm/sec之速度驅入該膠體中，以穿透4.0 mm之距離。可利用美國專利號4,852,646 (Dittmer et al)中所述之步驟直接對照ASTM D217核心穿透硬度而得該伏藍硬度值。

當本發明之電裝置根據標準脈衝崩潰電壓測試而被測試時，其如以下所示，較佳具有低的崩潰電壓，並維持高的絕緣電阻。因此當於60A或250A下測試時，該崩潰電壓至多1500伏特，較佳至多1200伏特，尤佳至多1000伏特，特佳至多800伏特，更佳至多600伏特，例如200至400伏特，而該最終絕緣電阻爲至少 $10^8$ 歐姆，如上所述。較佳者爲該崩潰電壓於多重測試循環下均相當穩定，亦即就任一特定迴圈而言，50次迴圈之崩潰電壓從平均崩潰電壓變化 $\pm 70\%$ ，較佳 $\pm 50\%$ 。當本發明之組合物形成於一如下所述之標準裝置中且暴露於一標準脈衝崩潰測試下時，該裝置具有一起始崩潰電壓 $V_{Si}$ 以及一 $0.70V_{Si}$ 至 $1.30V_{Si}$ ，較佳 $0.80V_{Si}$ 至 $1.20V_{Si}$ ，尤佳 $0.85V_{Si}$ 至 $1.15V_{Si}$ ，特佳 $0.90V_{Si}$ 至 $1.10V_{Si}$ 之最終崩潰電壓 $V_{Sf}$ 。

於導電中間層(如導電黏著或導電聚合物層)位於該電阻元件與一或兩個電極之間時，已可達成改良之電性穩定度。

## 五、發明說明 ( 12 )

該中間層可為一增進電極與樹脂間鍵結之連結層 (tie layer)。另外，該中間層亦可包含具有分別高於第一與第二個電極之第一與第二電阻係數之第三電阻係數(例如至少10倍)之導電聚合物層，但該第三電阻係數基本上低於(至少低1000倍)該電阻元件者。尤其適合用作中間層者為一種由燒結超高分子聚乙烯與碳黑或其它導電填料而製得之導電聚合物組成，如美國專利號 4,853,165 (Rosenzweig et al)與 5,286,952 (McMills et al)。

本發明藉圖1之電裝置1切面圖加以說明。第一與第二個電極3，5將由分散於分隔區域排列鏈11之聚合物成分9所製之電阻元件7夾於其間。每一鏈包括第一種填料之粒子13及第二種填料之粒子15。

圖2係類似的電裝置，其包含由導電聚合物所製之中間層17。

本發明藉以下實例加以說明，每一實例均以標準脈衝崩潰測試加以測試。

### 標準裝置

以舌狀壓制器 (tongue depressor) 或機械式攪拌器混合該等成分以濕潤並分散微粒填料而製得一組合物。該組合物於真空箱中除氣1分鐘，倒至一外覆PTFE之釋放片，並以第二個外覆PTFE之釋放片覆蓋，該第二釋放片與第一釋放片間以厚度約1 mm之隔片分開。該等釋放片之外表面以剛性金屬片支撐，而將51 x 51 x 25 mm (2 x 2 x 1吋)大小之具4.5 kg (10磅)拉力之磁鐵(可由McMaster-Carr公司購得)置於該等

## 五、發明說明 ( 13 )

金屬片上方。然後於 $100^{\circ}\text{C}$ 下熟化該組合物15分鐘。由該熟化後之組合物上切下一直徑 $19.1\text{ mm}$ ( $0.75$ 吋)、厚度 $1\text{ mm}$ ( $0.039$ 吋)之圓盤21(如圖3所示)，而使直徑 $19.1\text{ mm}$ ( $0.75$ 吋)、厚度 $0.10\text{ mm}$ ( $0.004$ 吋)之鉬電極23，25附著至該圓盤表面以形成一標準裝置27。

標準脈衝崩潰測試(Standard Impulse Breakdown Test)

將標準裝置27插入圖3中所示之測試固定物29中，並利用鎖組螺絲35維持於上臂31與基底33間之標準位置上。黃銅板37，39用以與裝置27電接觸。電引線41，43由黃銅板37，39連至測試設備(未示出)。測試前，於 $25^{\circ}\text{C}$ 、50伏特偏壓下利用Genrad 1864 Megaohm電阻計量測絕緣電阻 $R_i$ ；計算得起始電阻係數 $p_i$ 。然後利用E514A 10 x 1000波形產生器連接至Keytek ECAT系列100湧浪產生器。每一個迴圈均提供 $10 \times 1000\ \mu\text{s}$ 電流波形(即，於 $10\ \mu\text{s}$ 內升至最大電流，而於 $1000\ \mu\text{s}$ 內升至一半高度)之高能脈衝，以及60A與250A之峰值電流(例如於50A或300A下測試，使用Keytek型號424T湧浪產生器)。於崩潰處(即電流開始流經凝膠之電壓)所量測之越過該裝置之峰值電壓記錄為脈衝崩潰電壓。量測50個迴圈之標準測試後之最終絕緣電阻 $R_f$ ，並計算最終電阻係數 $p_f$ 。

實例1

以舌狀壓制器混合總組合物體積之5%體積之 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (可由Aldrich化學公司購得，粒徑5微米)、2%體積之 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (可由Aldrich化學公司購得，孔篩-325、粒徑小於44微米)、

## 五、發明說明 ( 14 )

35%體積之  $\text{SiO}_2$  (S153-3, 可由 Fisher 公司購得, 孔篩約 240、粒徑約 60 微米) 以及 58% 體積之矽氧膠 (其配方為 74.85% 重量之 50 cs 矽酮油、24.95% 重量之 1000 cs 二乙基聚二甲基矽氧烷、以及 0.2% 重量之二甲基矽氧矽烷 (dimethyl siloxy silane; tetrakis)), 以濕潤並分散微粒填料。當於 300A 下測試時, 於 100 個迴圈後該裝置維持  $1 \times 10^{10}$  歐姆之絕緣電阻。

### 實例 2

按照實例 1 之步驟, 以含 6% 體積之鎳 (粒徑約 44 微米 (-325 孔篩))、6% 體積之  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、30% 體積之  $\text{SiO}_2$  以及 58% 體積之矽氧膠之組合物製備一裝置。該裝置具有與實例 1 相似之結果。

### 實例 3 至 15

將表 1 中所示之成分加以混合, 並形成如實例 1 中之厚度 0.7 mm 或 1.1 mm 之裝置。然後利用標準脈衝崩潰測試於 50A 下進行 15 個迴圈之測試。結果顯示, 崩潰電壓隨鈍性填料或  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  之濃度增加而增加, 表示由非導電填料之存在所控制之粒子間隔對崩潰電壓之建立很重要。

實例	體積 %				崩潰 V		$R_i$ 歐姆	$R_f$ 歐姆
	Ni	$\text{SiO}_2$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	凝膠	0.7 mm	1.1 mm		
3	7.5	5	10.0	77.5	418	1098	1.0E9	1.5E7
4	7.5	10	7.5	75.0	486	1007	1.0E8	1.5E8
5	7.5	10	12.5	70.0	529	789	1.0E9	2.0E9
6	7.5	15	10.0	67.5	754	987	2.0E9	2.0E6

## 五、發明說明 ( 15 )

7	10.0	5	12.5	72.5	398	610	6.0E8	6.0E5
8	10.0	5	7.5	77.5	399	710	2.0E8	5.0E7
9	10.0	15	7.5	67.5	414	810	8.0E9	8.0E9
10	10.0	10	10.0	70.0	450	640	5.0E8	1.0E9
11	10.0	15	12.5	62.5	572	883	3.5E9	1.5E5
12	12.5	15	10.0	62.5	441	740	4.0E7	1.5E5
13	12.5	5	10.0	72.5	450	663	3.5E8	4.0E6
14	12.5	10	7.5	70.0	507	607	3.0E8	2.0E6
15	12.5	10	12.5	65.0	646	902	3.0E8	1.5E8

## 實例 16

按照實例 1 之步驟，混合 5% 體積之鎳 (可由 Alfa Aesar 公司購得，-250 孔篩、粒徑小於 53 至 63 微米)、5% 體積之  $BaFe_{12}O_{19}$ 、10% 體積之過氯酸鎂 (可由 Alfa Aesar 公司購得)、20% 體積之硼酸鋅 (可由 Alfa Aesar 公司購得)、以及 60% 體積之矽氧膠 (其配方為 50% 重量之 50 cs 矽酮油、50% 重量之 10,000 cs 二乙基基聚二甲基矽氧烷、以及 0.2% 重量之二甲基矽氧矽烷 (dimethyl siloxy silane; tetrakis))。混合前，將過氯酸鎂溶於水中，將硼酸鋅加入該溶液中，然後把水蒸發掉而得外覆過氯酸鎂之硼酸鋅。使該組合物成形為裝置，利用標準脈衝崩潰測試於 60A 下進行 50 個迴圈之測試。其  $R_i$  值為  $1 \times 10^9$  歐姆； $R_f$  值為  $1 \times 10^8$  歐姆。崩潰電壓與峰值電流示於圖 4 中。

## 實例 17

其使用利用類似實例 16 之組合物所製之裝置，但使用 -100

## 五、發明說明 ( 16 )

至+200孔篩之鎳(可由Alfa Aesar公司購得，平均粒徑約100微米)。於250A下進行50個迴圈之標準脈衝崩潰測試。其 $R_i$ 值為 $1 \times 10^9$ 歐姆； $R_f$ 值為 $1 \times 10^9$ 歐姆。崩潰電壓與峰值電流示於圖5中。

### 實例18

利用由9%體積之鎳(-100至+200孔篩)、6%體積之 $BaFe_{12}O_{19}$ 、30%體積之硼酸鋅、以及55%體積之矽氧膠(其配方為50%重量之50 cs矽酮油、50%重量之1000 cs二乙烯基聚二甲基矽氧烷、以及0.2%重量之二甲基矽氧矽烷(dimethyl siloxy silane; tetrakis))所製成之組合物製備類似於圖2中所示之裝置，以形成電阻元件。中間層係由導電聚合物組成所形成，而該導電聚合物組成係藉由乾拌95%體積之分子量約4.0百萬之超高分子量聚乙烯(Hostalen GUR-413，可由Hoechst公司購得)以及5%體積之碳黑(Ketjenblack EC 300，可由Akzo Chemie公司購得)而製得。該混合物經一撞頭擠製器(ram extruder)擠製，以製得一燒結棒，該棒經刮削而製得0.030吋(0.76 mm)厚、4.0吋(102 mm)寬、電阻係數約2.5歐姆-公分之彈性帶。將兩片彈性帶切成電阻元件之大小，並與該元件直接接觸，而將其夾於其間。圖6a與6b顯示分別於60A與250A下進行50個迴圈之標準脈衝崩潰測試之崩潰電壓。該裝置之崩潰電壓分散本質上較圖4與5中所示之裝置小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱: 電非線性組合物及裝置)

一種電非線性組合物，其中可熟化之聚合物成分(9)係包含具有磁性與導電性之第一種微粒填料(13)、具磁性而非導電性之第二種微粒填料(15)、以及選用之非導電性且非磁性第三種微粒填料。經過該聚合物成分使第一種與第二種填料排列於分隔之區域(11)中。當該組合物使用於電裝置1中時，該分隔之區域係由第一個電極(3)延伸至第二個電極(5)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 英文發明摘要 (發明之名稱: "ELECTRICALLY NON-LINEAR COMPOSITION AND DEVICE")

An electrically non-linear composition in which a curable polymeric component (9) contains a first particulate filler (13) which is magnetic and electrically conductive, a second particulate filler (15) which is magnetic and electrically non-conductive, and an optional third particulate filler which is electrically non-conductive and non-magnetic. The first and second fillers are aligned in discrete regions (11) through the polymeric component. When the composition is used in an electrical device 1, the discrete regions extend from a first electrode (3) to a second electrode (5).

## 六、申請專利範圍

1. 一種電非線性組合物，其包含
  - (1) 聚合物成分，
  - (2) 具磁性及導電性之第一種微粒填料，以及
  - (3) 具磁性之第二種微粒填料，且其具有至少  $1 \times 10^4$  歐姆-公分之電阻係數，該第一種與第二種填料係被排列於聚合物成分中之分隔區域中。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其進一步包含非導電性且非磁性之第三種微粒填料，且較佳係包含矽石、氧化鋁、三水合氧化鋁、氫氧化鎂或硼酸鋅。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該聚合物成分包含一種可熟化之聚合物，較佳為一種熱固性或熱塑性之凝膠。
4. 根據申請專利範圍第3項之組合物，其中該可熟化之聚合物成分包括一種熱固性樹脂，較佳為矽氧彈性體、丙烯酸酯、環氧樹脂或聚胺基甲酸酯。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該第一種微粒填料包括鎳、鐵、鈷、氧化鐵、外覆銀之鎳、外覆銀之氧化鐵、或這些材料之合金。
6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該第二種微粒填料具有六角晶體結構，較佳包含氧化鋇鐵。
7. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其進一步包含一種氧化劑，較佳為過錳酸鉀或過氯酸鎂。
8. 一種電裝置，其包括

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

- (A) 包含申請專利範圍第1項之組合物之電阻元件；
- (B) 具第一個電阻係數之第一個電極，且電連接於該電阻元件；及
- (C) 具第二個電阻係數之第二個電極，且電連接於該電阻元件，以致電流可流經該元件及該等電極之間；
- 該第一種與第二種填料係被排列於由第一個電極延伸經過該電阻元件至第二個電極之分隔區域中。
9. 根據申請專利範圍第8項之裝置，其中第一個與第二個電極中至少一個係包括由磁性與導電性材料所組成之區域，而該區域較佳係包含鎳或不銹鋼。
10. 根據申請專利範圍第8項之裝置，其進一步包含至少一個中間層，其
- (1) 具有高於第一個與第二個電阻係數之第三個電阻係數，且
- (2) 位於該電阻元件與電極之間，
- 而其中該中間層較佳係包含一種導電性聚合體組合物。
11. 根據申請專利範圍第8項之裝置，於標準脈衝崩潰試驗 (Standard Impulse Breakdown Test) 中於60A下度量，其具有最多1200伏特之崩潰電壓。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

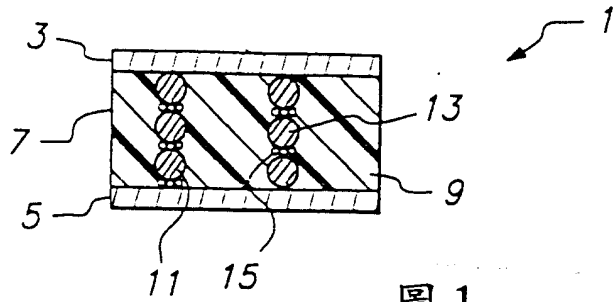


圖 1

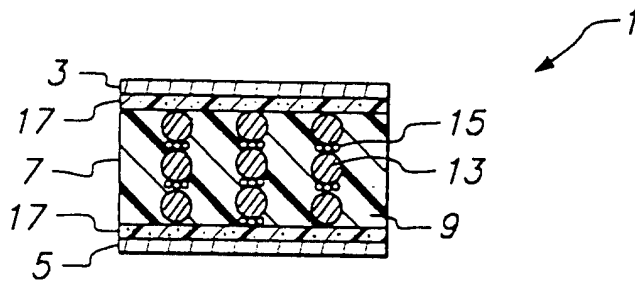


圖 2

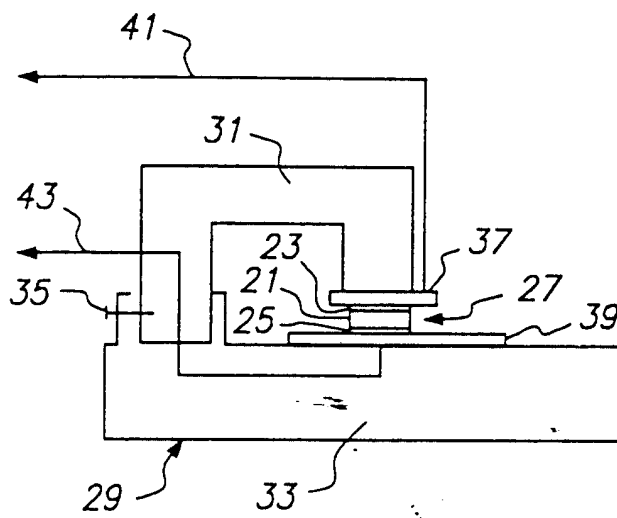


圖 3

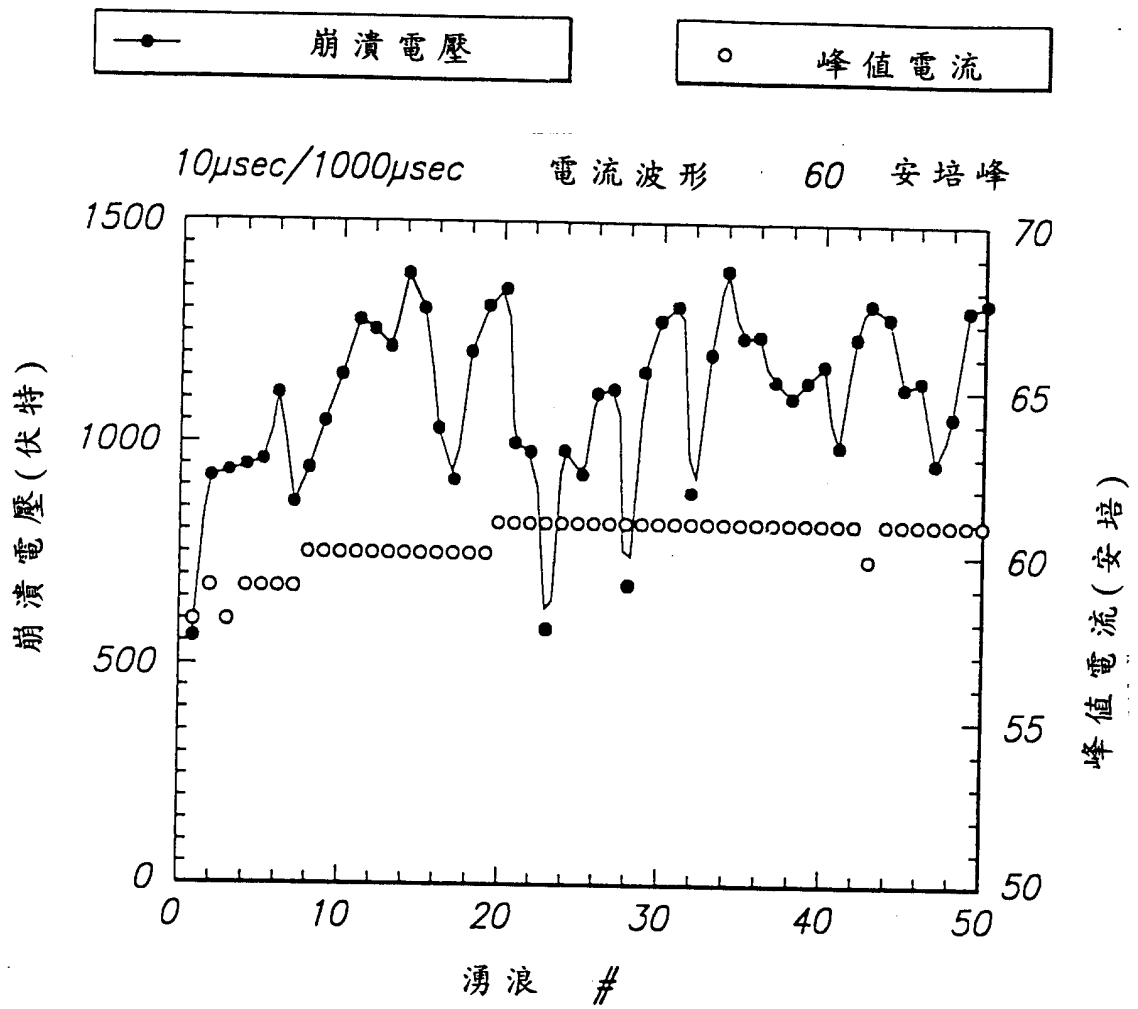


圖 4

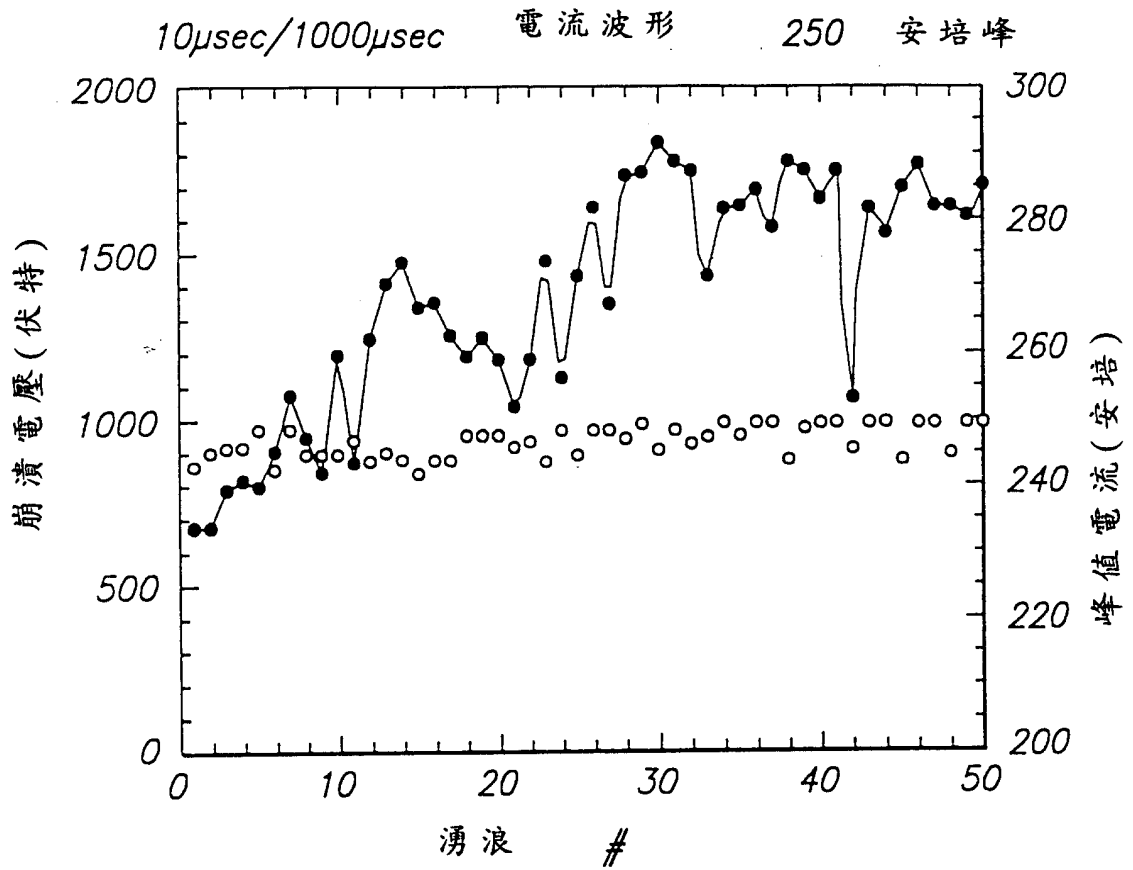


圖 5

303486

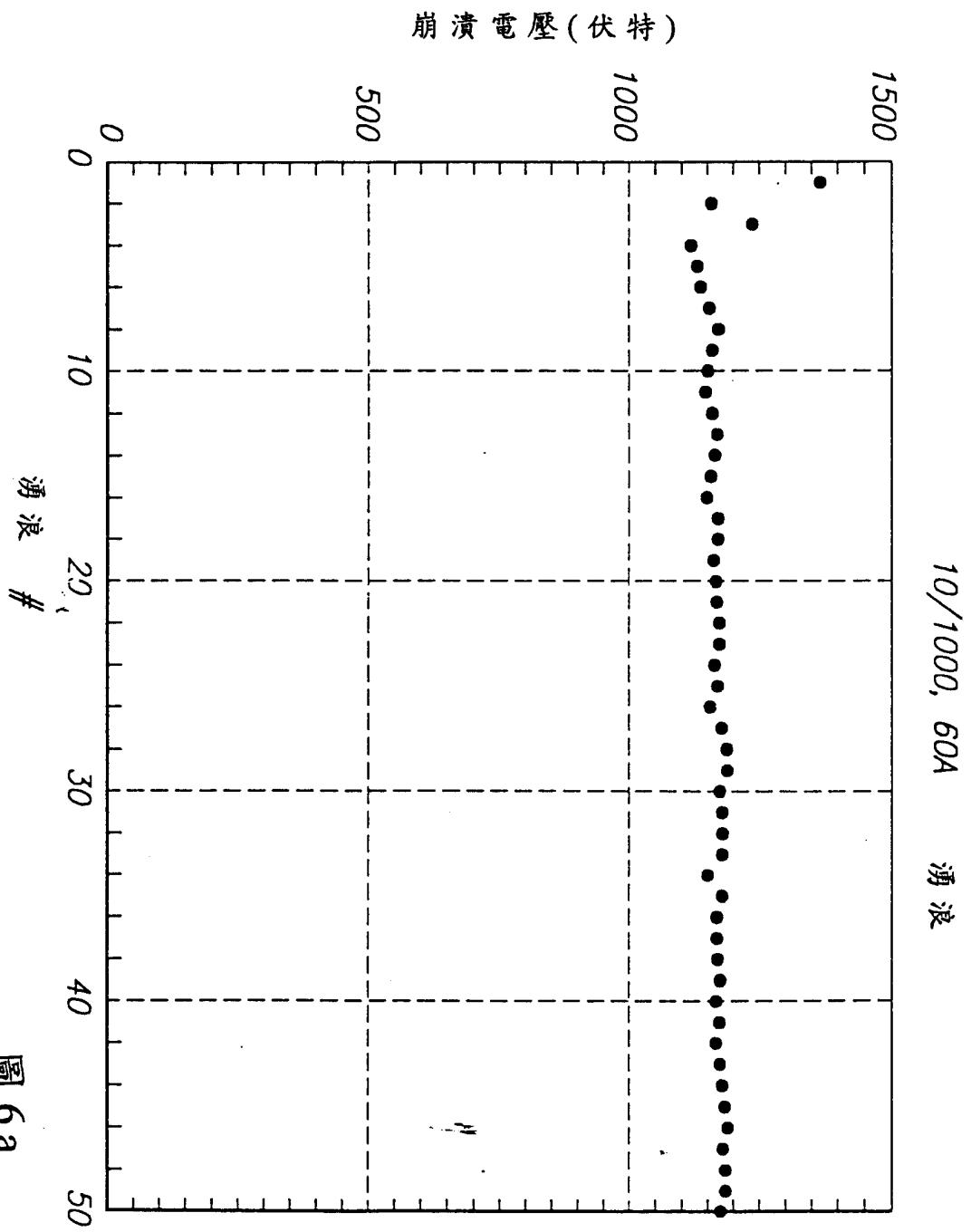


圖 6a

10/1000, 250A 湧浪

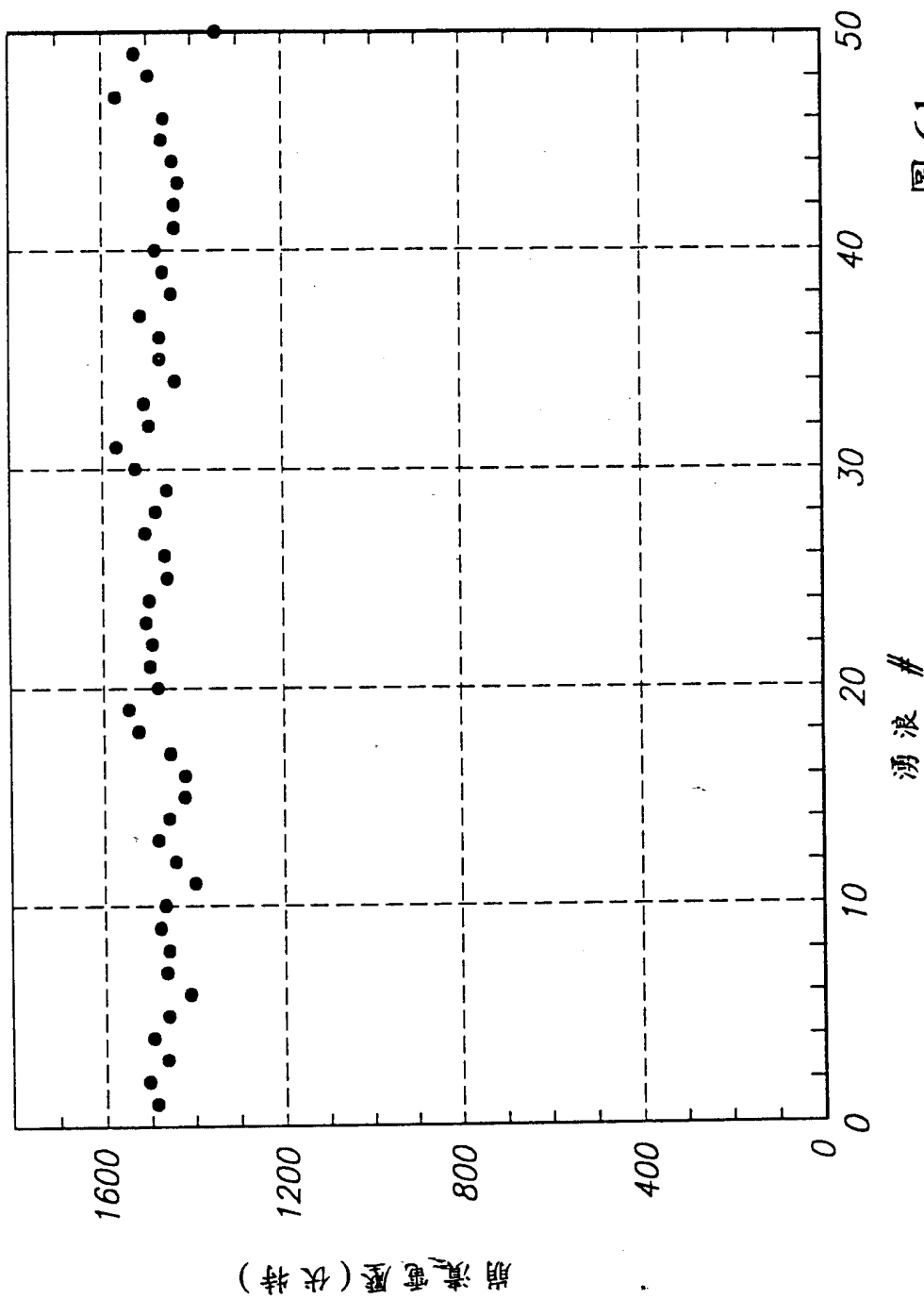


圖 6b