



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 33 547 T2** 2005.02.03

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 758 131 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **H01C 7/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 33 547.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 111 794.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.07.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.02.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.02.2005**

(30) Unionspriorität:

**18909695**      **25.07.1995**      **JP**

**27355095**      **27.09.1995**      **JP**

**908496**      **23.01.1996**      **JP**

**17423196**      **13.06.1996**      **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, SE**

(72) Erfinder:

**Tosaka, Hisanao, Chuo-ku, Tokyo, JP; Takaya, Minoru, Chuo-ku, Tokyo, JP; Moriya, Shigeru, Chuo-ku, Tokyo, JP; Kobuke, Hisashi, Chuo-ku, Tokyo, JP; Hamada, Munemitsu, Chuo-ku, Tokyo, JP**

(73) Patentinhaber:

**TDK Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **Organischer PTC-Thermistor**

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****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen organischen Polymer-Thermistor mit einem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstands (PTC) (welcher im Folgenden als ein organischer PTC-Thermistor bezeichnet wird). Insbesondere betrifft sie einen organischen PTC-Thermistor, welcher als ein vorbeugendes Element gegen Überstrom in dem Türschließmotor von Kraftfahrzeugen oder Batterien oder als ein vorbeugendes Element gegen die Überhitzung eines Gegenlichtleuchtstoffrohres geeignet ist.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Leitfähige Zusammensetzungen, welche ein organisches Polymer umfassen, wie Polyethylen oder Polypropylen, in welchem ein leitfähiges Pulver dispergiert ist, wie Ruß oder metallisches Pulver, zeigen PTC-Eigenschaften. Diese leitfähigen Zusammensetzungen sind dafür bekannt, dass sie im Vergleich mit herkömmlichen keramischen PTC-Zusammensetzungen einen niedrigeren spezifischen Durchgangswiderstand bei Raumtemperatur aufweisen, und daher geeignet sind, in Hochstromschaltkreisen verwendet zu werden, von denen erwartet wird, dass sie eine verringerte Größe aufweisen und eine höhere Geschwindigkeit an Widerstandsänderung mit der Temperatur zeigen (d.h. maximaler spezifischer Widerstand/spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur). Bekannte organische leitfähige Zusammensetzungen sind z.B. in den US-Patenten 3,591,526 und 3,673,121 offenbart.

**[0003]** Thermistoren, welche ein organisches Polymer umfassen, und welche als ein leitfähiges Pulver ein nicht-oxidisches Keramikpulver, wie TiC, TiB<sub>2</sub>, TiN, ZrC, ZrB<sub>2</sub>, ZrN und NbC, enthaltend, sind z.B. in JP-A-2-86087 (der Ausdruck "JP-A", der hier verwendet wird, bedeutet eine "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung"), und in Journal of Materials Science Letters, Nr. 9, Seiten 611-612 (1990) und ibid Nr. 26, Seiten 145-154 (1991) offenbart.

**[0004]** Bekannte Verfahren zur Herstellung von Elektroden auf diesen PTC-Zusammensetzungen umfassen das direkte Beschichten von Metall (JP-B-44401, wobei der hier verwendete Ausdruck "JP-B" eine "geprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung" bedeutet), Einbetten einer aus Metall hergestellten Netzelektrode in die PTC-Zusammensetzung (JP-B-16002) und Sputtern (JP-A-62-85401).

**[0005]** Es wird im Allgemeinen für PTC-Thermistoren gewünscht, welche als ein Überstrom vorbeugendes Element für den Türschließmotor eines Kraftfahrzeugs oder Batterien verwendet werden, einen spezifischen Durchgangswiderstand bei Raumtemperatur von nicht mehr als  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  aufzuweisen und eine Geschwindigkeit der Widerstandsänderung, ausgedrückt durch die folgende Gleichung von nicht weniger als 5. Geschwindigkeit der Widerstandsänderung =  $\log_{10}$  (maximaler spezifischer Widerstand/anfänglicher spezifischer Widerstand).

**[0006]** Eine reduzierte Widerstandsfähigkeit ermöglicht nicht nur eine Verringerung der Größe des Elements, sondern auch den Einsatz in einem Hochstromschaltkreis unter normalen Betriebsbedingungen. Eine Erhöhung des Anteils der leitfähigen Substanz führt zu einer Reduktion des Widerstands, es wird jedoch die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung reduziert, und führt dazu, dass ein Abschalten des elektrischen Stroms im Fall von Abnormalitäten nicht auftritt.

**[0007]** Ein praktisch geeigneter organischer Thermistor, enthaltend Ruß als leitfähige Substanz, weist einen hohen Widerstand bei Raumtemperatur von ungefähr  $2 \Omega \cdot \text{cm}$  auf, von dem man kaum annimmt, dass er weiter verringert werden kann, und wurde als ungeeignet zur Verwendung in Hochstromschaltkreisen beurteilt. Thermistoren, welche metallisches Pulver als leitfähige Substanz verwenden, erzielen einen reduzierten spezifischen Durchgangswiderstand bei Raumtemperatur, zeigen jedoch eine schlechte Beständigkeit gegen tatsächliche Last in einem AN-AUS-Test, und sind daher unpraktisch.

**[0008]** Die oben genannten Thermistoren, umfassend ein organisches Polymer, in welchem ein nicht-oxidisches Keramikpulver dispergiert ist, sind ausgezeichnet in Wärmebeständigkeit, mechanischer Festigkeit und chemischer Stabilität und es wird von ihnen erwartet, dass sie eine ausreichende Wiederholbarkeit und Stabilität aufweisen, wenn sie zur Vorbeugung eines Überstroms aufgrund eines Kurzschlusses einer sekundären Batterie beim Laden oder Entladen oder Blockieren eines Motors verwendet werden. Das nichtoxidische Keramikpulver, welches in ein organisches Polymer eingebettet ist, kann jedoch keinen reduzierten spezifischen Widerstand aufweisen, sofern es im Vergleich mit Ruß nicht in einer beträchtlich erhöhten Menge zugegeben

wird. Die Verwendung solch einer erhöhten Menge des nicht-oxidischen Keramikpulvers führt zu Schwierigkeiten beim Kneten und Formen. Daneben ist es schwierig, einen Thermistor mit kleiner Größe zu erzielen, welcher für Hochstromschaltkreise geeignet ist.

**[0009]** In Bezug auf die Bildung von Elektroden kann das Verfahren, welches das Einbetten einer aus Metall bestehenden Netzelektrode in die Oberfläche einer PTC-Zusammensetzung (wie in **Fig. 17** dargestellt) nicht den spezifischen Widerstand für die Größe der PTC-Zusammensetzung reduzieren und ist auch insofern nachteilig, dass der Widerstand instabil ist. Das Verfahren, bestehend aus dem direkten Beschichten mit Metall oder Sputtern, tendiert dazu, die Entwicklung von Falten oder Rissen in der Elektrodenschicht zu unterstützen oder eine Trennung der Elektrodenschicht von der PTC-Zusammensetzung aufgrund thermischer Ausdehnung und Schrumpfung der PTC-Zusammensetzung wie in **Fig. 18** dargestellt.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Eine Aufgabe der Erfindung ist es, einen organischen PTC-Thermistor bereitzustellen, welcher kann ohne Schwierigkeiten beim Kneten von leüftähigem Pulver oder beim Formen hergestellt werden, und welcher ausgezeichnet bezüglich des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur, der Geschwindigkeit der Widerstandsänderung und der Wiederholbarkeit ist.

**[0011]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist es, einen organischen PTC-Thermistor bereitzustellen, welcher keine Instabilität des Widerstands zeigt oder eine nicht gewünschte Erhöhung des Widerstands, welcher durch eine Elektrode bewirkt werden kann.

**[0012]** Diese und andere Gegenstände und Wirkungen der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung deutlich.

**[0013]** Ein organischer PTC-Thermistor mit einem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstands umfassend eine PTC-Zusammensetzung, umfassend ein organisches Polymer, in welchem eine leitfähige Substanz dispergiert ist, und wenigstens ein Paar Elektroden, wobei die leitfähige Substanz Wolframcarbidpulver ist, ist aus der WO-A-9119297 bekannt.

**[0014]** Die vorliegende Erfindung stellt einen organischen PTC-Thermistor, mit einem positiven Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstands zur Verfügung, wobei der organische PTC-Thermistor durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert ist. Der Thermistor umfasst wenigstens ein Paar Elektroden, wobei die Elektroden jeweils ein Metallnetz und eine Metallschicht umfassen können.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0015]** **Fig. 1(a)** und **1(b)** zeigen einen organischen PTC-Thermistor gemäß einer Ausführungsform der Erfindung, in welcher der Thermistor eine Blattform aufweist, wobei ein Metallnetz in dessen Oberfläche eingebettet ist.

**[0016]** **Fig. 2(a)**, **2(b)** und **2(c)** zeigen ein Beispiel einer Überhitzung verhindernden Vorrichtung, in welcher der PTC-Thermistor der Erfindung verwendet wird.

**[0017]** **Fig. 3** zeigt ein weiteres Beispiel einer Überhitzung verhindernden Vorrichtung, wobei der PTC-Thermistor der Erfindung verwendet wird.

**[0018]** **Fig. 4** zeigt ein Ermittlungsschaltkreisdigramm, wobei der PTC-Thermistor der Erfindung als ein Wärmesensor verwendet wird.

**[0019]** **Fig. 5** zeigt ein Schaltkreisdigramm, wobei der PTC-Thermistor in Reihe mit der Elektrode eines Leuchtstoffrohrs verbunden ist.

**[0020]** **Fig. 6** zeigt ein weiteres Beispiel einer Überhitzung verhindernden Vorrichtung, wobei der PTC-Thermistor der Erfindung verwendet wird.

**[0021]** **Fig. 7** zeigt eine Kurve, welche die spezifischer Durchgangswiderstand-Temperatur ( $p$ - $T$ )-Eigenschaften zeigt, abhängig von dem Wolframcarbid (WC)-Gehalt in einer Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Zusammensetzung.

**[0022]** Fig. 8 zeigt eine Kurve, welche die p-T-Eigenschaften zeigt, abhängig von der mittleren Teilchengröße von WC in einer PVDF-Zusammensetzung.

**[0023]** Fig. 9 zeigt eine Kurve, welche die p-T-Eigenschaften von PTC zeigt, beobachtet mit unterschiedlichen organischen Polymeren.

**[0024]** Fig. 10 zeigt eine Kurve, welche die p-T-Eigenschaften zeigt, beobachtet mit leitfähigem WC-Pulver im Vergleich mit den Eigenschaften, die bei TiC beobachtet wurden.

**[0025]** Fig. 11 zeigt eine Kurve, welche die p-T-Eigenschaften zeigt, beobachtet mit leitfähigem WC-Pulver im Vergleich mit den Eigenschaften, die mit Ni oder Ruß beobachtet wurden.

**[0026]** Fig. 12 zeigt eine Kurve, welche die repräsentativen p-T-Eigenschaften zeigt, wenn feines leitfähiges WC-Pulver mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$  verwendet wird.

**[0027]** Fig. 13 zeigt eine Kurve, welche die spezifischer Oberflächenwiderstand-Temperatur-Eigenschaften (R-T-Eigenschaften) zeigt, beobachtet bei den Beispielen 13 und 14.

**[0028]** Fig. 14 zeigt eine Kurve, welche die R-T-Eigenschaften darstellt, beobachtet bei den Beispielen 15 und 16.

**[0029]** Fig. 15 zeigt eine Kurve, welche die R-T-Eigenschaften darstellt, beobachtet in den Beispielen 17 und 18.

**[0030]** Fig. 16 zeigt eine Kurve, welche die R-T-Eigenschaften darstellt, beobachtet bei dem Beispiel 15 und Referenzbeispiel 2.

**[0031]** Fig. 17(a) und 17(b) zeigen einen herkömmlichen PTC-Thermistor.

**[0032]** Fig. 18(a) und 18(b) zeigen die Entwicklung von thermischen Spannungen bei der Messung der R-T-Eigenschaften eines herkömmlichen PTC-Thermistors.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die Erfindung wird im Folgenden erläutert.

**[0033]** Die Erfinder haben intensiv organische PTC-Thermistoren, umfassend ein organisches Polymer, in welchem ein nicht-oxidisches Keramikpulver als eine leitfähige Substanz eingeschlossen ist, untersucht. Als ein Ergebnis haben sie herausgefunden, dass es die Verwendung von Wolfram-Carbid (im Folgenden als WC abgekürzt)-Pulver als eine leitfähige Substanz ermöglicht, den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur bei einem geringeren Anteil zu reduzieren, als bei anderen nicht-oxidischen Keramiken erforderlich war, und haben daher eine Geschwindigkeit der Widerstandsänderung erzielt, während eine ausgezeichnete Wiederholbarkeit erhalten wurde.

**[0034]** Zum Beispiel wiesen alle Thermistoren mit vorbestimmter Größe, hergestellt aus Polyvinylidenfluorid (im Folgenden als PVDF abgekürzt) und einer geeigneten Menge, z.B. 30 Vol.-% ZrN, deren spezifischer Durchgangswiderstand bei Raumtemperatur fast die gleiche ist wie der von WC, einen Oberflächenwiderstand bei Raumtemperatur von 200 M $\Omega$  oder mehr auf, und sind daher unpraktisch. Auf der anderen Seite ist der spezifische Oberflächenwiderstand des Thermistors mit gleicher Größe, welcher 30 Vol.-% WC enthält, bei Raumtemperatur so unvergleichbar gering, wie 0,007  $\Omega$ .

**[0035]** Bisher ist noch nicht klar, warum solch ein großer Unterschied des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur im Hinblick auf die Gleichartigkeit der zwei leitfähigen Substanzen bezüglich des spezifischen Durchgangswiderstands erzeugt wird, wobei das Verbundverhältnis gleich ist. Die Unterschiede scheinen der Kompatibilität zwischen der leitfähigen Substanz und der organischen Polymermatrix zuzuschreiben zu sein. Wie zuvor erwähnt, beträgt ein gewünschter spezifischer Durchgangswiderstand eines PTC-Thermistors, welcher für die Verwendungen der vorliegenden Erfindung beabsichtigt ist, bei Raumtemperatur 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  oder geringer. Gemäß der Erfindung kann solch ein Maß des spezifischen Durchgangswiderstands bei Raumtemperatur einfach unter Verwendung von WC mit einem geringeren Anteil erzielt werden.

**[0036]** Das heißt, die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das WC-Pulver als eine leitfähige Substanz in einem organischen PTC-Thermistor verwendet wird, um einen spezifischen Durchgangswiderstand bei Raumtemperatur (25°C) auf  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  oder weniger zu reduzieren.

**[0037]** Das WC-Pulver, welches verwendet wird, weist eine mittlere Teilchengröße von nicht mehr als  $10 \mu\text{m}$  auf, um eine vorbestimmte niedrige Durchschlagsspannung sicherzustellen, und liegt vorzugsweise bei nicht mehr als  $1 \mu\text{m}$ , um den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur weiter zu reduzieren. Kleineres WC-Pulver als  $0,1 \mu\text{m}$  ist teuer und schwierig zu kneten. Folglich liegt die mittlere Teilchengröße bei  $0,1$  bis  $10 \mu\text{m}$ , bevorzugter bei  $0,1$  bis  $1 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bei  $0,5$  bis  $1 \mu\text{m}$ .

**[0038]** Das in der Erfindung verwendete organische Polymer ist nicht besonders beschränkt, solange es ein thermoplastisches und kristallines Polymer ist. Zum Beispiel kann Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, ein Ionomer oder ein Copolymer, umfassend Monomere dieser Polymere, verwendet werden. Insbesondere, da PVDF selbst auslöschende Eigenschaften (die Eigenschaft des spontanen Auslöschens des Feuers, das bei der Entfernung einer Flamme aufgenommen wurde) zeigt, ist es zur Verwendung an Orten geeignet, an denen Feuer gefürchtet wird.

**[0039]** Die zugegebene Menge an WC-Pulver liegt im Bereich von 20 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise von 23 bis 50 Vol.-%, bevorzugter von 25 bis 40 Vol.-%, bezogen auf die PTC-Zusammensetzung. Beträgt der WC-Gehalt weniger als 20 %, wird eine Erhöhung des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur beobachtet. Überschreitet er 50 %, ist das Verhältnis des Pulvers zu dem Polymer so groß, dass sich die zum Kneten erforderliche Drehkraft erhöht und dazu führt, dass das Kneten und Formen schwierig wird.

**[0040]** Während der Thermistor der ersten Ausführungsform nicht auf ein Herstellungsverfahren beschränkt ist, kann das folgende Verfahren als ein typisches Beispiel genannt werden. Eine PTC-Zusammensetzung umfassend ein kristallines Polymer, in welchem WC dispergiert ist, wird in einer Knetvorrichtung geknetet, wie einem Banbury-Mischer oder einer Mischwalze. Ein Antioxidationsmittel oder ein Kneithilfsmittel, wie ein oberflächenaktives Mittel, kann in dieser Stufe zugegeben werden. Die resultierende Mischung wird mit einer HeiÖpresse zu einem Blatt oder einem Film geformt. Obwohl nicht wichtig, kann das Polymer nach der Manifestation des PTCs einer Vernetzung zur Hemmung des Fließvermögens unterworfen werden, um den spezifischen Widerstand zu stabilisieren. Das Vernetzen kann durch Elektronen-induziertes Vernetzen in Anwesenheit eines Vernetzungshilfsmittels (zugegeben um die Wirksamkeit der Elektronenstrahlen zu oder die Wirksamkeit der Vernetzung steigern) (siehe US-Patent 3,269,862), chemisches Vernetzen oder Wasser induziertes Vernetzen, umfassend das Pforpfen einer Silanverbindung auf ein kristallines Polymer in der Anwesenheit eines Erzeugers eines freien Radikals und anschließend Inkontaktbringen des gepfropften Polymers mit Wasser oder einem wässrigen Medium in Anwesenheit eines Silanolkondensationskatalysators (siehe JP-B-4-11575) durchgeführt werden.

**[0041]** Eine Elektrode wird auf beiden Hauptseiten, die einander gegenüberliegen, durch Pressbindung einer Metallplatte unter Wärme (siehe US-Patent 4,426,633), Beschichten mit Metall (siehe JP-B-4-44401), Beschichten mit einer leitfähigen Paste (siehe JP-A-59-213102), Sputtern (siehe JP-A-62-85401), Flammssprühbeschichtung (siehe JP-A-62-92409) oder dergleichen gebildet werden. Es ist besonders bevorzugt, dass jede Elektrode die Struktur gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung aufweist, welche im Folgenden beschrieben wird, d.h. eine Kombination eines Metallnetzes und einer Metallschicht.

**[0042]** Sofern gewünscht, wird der resultierende PTC-Bogen gelocht oder in einer vorbestimmten Form und Größe ausgeschnitten, und ein metallischer Bleidraht wird an jede Elektrode gelötet. Sofern gewünscht, kann der PTC-Thermistor von einem isolierenden Harz eingeschlossen werden, oder ein leitfähiger Klebstoff kann auf die Elektrode aufgebracht werden, über welche einen Anschluss aus einem anderen Metall angeschlossen werden kann.

**[0043]** Anders als die oben beschriebenen Strukturen, kann der Thermistor eine Mehrschicht-Struktur aufweisen, wobei eine Vielzahl von PTC-Blätter und eine Vielzahl von Elektrodenschichten abwechselnd angeordnet sind, so dass zwei oder mehrere Elektrodenpaare einander gegenüberliegen mit einem dazwischen angeordneten PTC-Blatt. Solch eine Struktur kann durch ein Bahn-Verfahren (sheeting method) oder ein Druckverfahren gebildet werden, oder eine Kombination dieser Verfahren und ein Dünnschichtbildungsverfahren, wie Sputtern.

**[0044]** Der Thermistor gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird anschließend im Folgenden beschrieben.

**[0045]** Der organische PTC-Thermistor dieser Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Elektrodenpaar eine Struktur aufweist bestehend aus einer Kombination aus einem Metallnetz und einer Metallschicht. Durch diese Elektrodenstruktur kann der PTC-Thermistor einen Widerstand entsprechend der Größe der PTC-Zusammensetzung und zeigt einen stabilisierten spezifischen Widerstand aufweisen.

**[0046]** Das Metallnetz wird vorzugsweise durch das Einbetten in die Oberfläche einer PTC-Zusammensetzung bereitgestellt, wobei ein Teil freigelegt ist. In diesem Fall verringert sich der anfängliche spezifische Widerstand der PTC-Zusammensetzung und die Spannung durch thermische Spannung kann entspannt werden, was eine mechanische Verstärkung bereitstellt, um zu verhindern, dass sich die PTC-Zusammensetzung und Elektroden deformieren oder Risse etc. entwickeln.

**[0047]** Das Metallnetz weist vorzugsweise eine Öffnungsgröße von 200 bis 600 Mesh auf. Das Metallnetz mit der bevorzugten Öffnungsgröße kann billig hergestellt werden und kann leicht ausgestanzt oder in eine vorbestimmte Form geschnitten werden.

**[0048]** Das Metallnetz besteht vorzugsweise aus einem aus einem einfach gewebten Netz, körpergebundenes Netz, einfach gewebtem Netz, welches zerdrückt (geplättet) wurde, körpergebundenes Netz, welches zerdrückt (geplättet) wurde und Netz mit keinem Unterschied der Höhe an den Kreuzungspunkten. In diesem Fall kann das Metallnetz eine reduzierte Dicke aufweisen, während eine erhöhte freiliegende Fläche des Metalls an der Oberfläche der PTC-Zusammensetzung bereitgestellt wird, so dass das Endprodukt eine reduzierte Dicke aufweisen kann, und das Schleifverfahren (welches nachfolgend beschrieben wird) ist einfacher.

**[0049]** Die Metallschicht ist vorzugsweise wenigstens eine Metallschicht, gebildet durch chemisches Beschichten, eine Metallschicht, gebildet durch Elektrobeschichten, eine Metallschicht, gebildet durch Vakuumdampfphasenabscheidung und eine Metallschicht, gebildet durch Flammensprühbeschichtung. In diesem Fall kann die PTC-Zusammensetzung einen reduzierten anfänglichen spezifischen Widerstand aufweisen.

**[0050]** Die Metallschicht wird vorzugsweise gebildet nachdem das oben beschriebene Metallnetz eingebettet wurde, wobei ein Teil freiliegt und die Oberfläche der PTC-Zusammensetzung, welche das freiliegende Metallnetz enthält, abgeschliffen wurde, um die freiliegende Fläche des Netzes und der leitfähigen Substanz zu erhöhen. In diesem Fall kann der spezifische Widerstand stabilisiert werden und wird weiter reduziert.

**[0051]** Das organische Polymer in dem organischen PTC-Thermistor dieser Ausführungsform ist nicht besonders beschränkt und kann vorzugsweise ausgewählt werden aus Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, einem Ionomer oder einem Copolymer, umfassend Monomere dieser Polymere. Die leitfähige Substanz ist Wolframcarbid (WC). Die Verwendung von WC stellt einen PTC-Thermistor bereit, mit einem verringerten Widerstand und ausgezeichneter Stabilität der R-T-Eigenschaften gegen Wiederholung und ermöglicht es, die Größe des PTC-Thermistors zu reduzieren.

**[0052]** **Fig. 1(a)** zeigt eine perspektivische Ansicht eines organischen PTC-Thermistors, gemäß der zweiten Ausführungsform, wobei ein Metallnetz in die Oberfläche einer PTC-Zusammensetzung mit einer Bogenform eingebettet wurde. **Fig. 1(b)** ist ein Querschnitt aus **Fig. 1(a)** entlang der Linie A-A'.

**[0053]** In den **Fig. 1(a)** und **1(b)** bezeichnet die Zahl 1 einen Körper aus einer PTC-Zusammensetzung, 2 bezeichnet ein Metallnetz, 2a bezeichnet einen Kreuzungspunkt des Metallnetzes und 3 bezeichnet eine Metallschicht.

**[0054]** Der Thermistor der letzteren Ausführungsform ist nicht auf ein Herstellungsverfahren beschränkt. Zum Beispiel wird es durch das Kneten eines organischen Polymers und einer leitfähigen Substanz, Formen der Mischung und, sofern gewünscht, Unterwerfen des geformten Gegenstands einer Vernetzung auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Anschließend wird ein Metallnetz in jede der Hauptflächen des geformten Erzeugnisses eingebettet, z.B. durch Pressbindung unter Wärme.

**[0055]** Während das Netz vorzugsweise ein feines Netz ist, ist ein Metallnetz mit extremer Feinheit aufgrund der hohen Herstellungskosten von wenig tatsächlichem Nutzen. Ein grobes Metallnetz weist eine höhere Drahtdicke als herkömmliche Metallnetze auf, so dass die aufeinandergelegten Blätter nach der Bildung der Elektroden eine schlechte Bearbeitbarkeit beim Ausstanzen oder Schneiden in eine vorbestimmte Form aufweisen. Daneben tendieren Schnittgrade dazu, an den Kanten beim Stanzen oder Schneiden aufzutreten. Ausgehend von diesen Betrachtungen weist das Netz vorzugsweise eine Öffnungsgröße von 200 bis 600 Mesh auf. Der Ausdruck "Mesh" wird als Einheit der Maschenfeinheit benutzt und bedeutet eine Anzahl von

Öffnungen in 1 Inch Quadrat.

**[0056]** Materialien des Metallnetzes umfassen rostfreien Stahl, Kupfer, Eisen, Nickel und Bronze. Das Gewebe des Metallnetzes umfasst ein einfaches Gewebe, körpergebundenes Gewebe und ein unregelmäßiges Gewebe. Das Netz kann zerdrückt (abgeflacht) sein oder das Netz kann mit einem anderen metallischen Material plattiert sein. Der Unterschied der Höhe zwischen den Drähten ist vorzugsweise so gering wie möglich. Ein Netz mit keinem Unterschied in der Höhe an den Kreuzungspunkten, welches durch Ätzen oder Stanzen hergestellt werden kann, ist auch geeignet.

**[0057]** Es ist bevorzugt, dass das Metallnetz nicht vollständig in der Oberfläche der PTC-Zusammensetzung bedeckt ist, sondern dass es eingebettet ist, wobei der obere Bereich des Netzes gleichförmig an der Oberfläche der PTC-Zusammensetzung freiliegt, wie in **Fig. 1(b)** dargestellt. Anschließend wird die Oberfläche, umfassend die PTC-Zusammensetzung und das freiliegende Metallnetz vorzugsweise einem Oberflächenkörnen bzw. -granulieren durch mechanisches Schleifen mit einem Sandstrahl, einem Sandpapier etc. oder einem chemischen Schleifen mit einer Säure unterworfen, um die freiliegende Fläche des Netzes zu erhöhen.

**[0058]** Eine Metallschicht wird anschließend auf der eingebetteten Metallnetzoberfläche durch chemisches Beschichten, Elektrobeschichten, Vakuumdampfphasenabscheiden (Vakuumabscheidung oder Sputtern) oder Flammprühschichtung. Das Beschichtungsmetall ist nicht besonders begrenzt und umfasst Ni, Cu, Ag, Sn und Cr.

**[0059]** Nachdem eine Elektrode, bestehend aus einem Metallnetz und einer Metallschicht auf jeder Seite der PTC-Zusammensetzung gebildet wurde, wird das Blatt in eine gewünschte Größe durch Stanzen oder Schneiden gearbeitet und ein metallischer Bleidraht wird an jede Elektrode angelötet. Sofern gewünscht, kann der PTC-Thermistor in ein isolierendes Harz eingeschlossen werden oder ein leitfähiger Klebstoff kann auf die Elektrode aufgebracht werden, über welcher ein äußerer metallischer Anschluss verbunden werden kann.

**[0060]** Die organischen PTC-Thermistoren der Erfindung sind als vorbeugendes Element gegen Überstrom in verschiedenen kleinen Gleichstrommotoren zum Antrieb von Türschlössern, äußeren Spiegel (Fenster spiegeln)-Steuerungen und angetriebenen Fenstern von Kraftfahrzeugen geeignet; und sekundären Batterien, wie Lithiumbatterien, Nickelwasserstoffbatterien und Nickelscadmiumbatterien. Sie sind auch geeignet als vorbeugendes Element gegen Überstrom in einem Hochfrequenzschaltkreis, wie in einem Überhitzung verhinderndes Gerät, welches in einer Gegenlicht-Leuchtstoffröhre verwendet wird. Insbesondere, da die Thermistoren, welche Wolframcarbid als leitfähige Substanz verwenden, ausgezeichnete Widerstandseigenschaften in dem Hochfrequenzbereich zeigen, werden sie vorzugsweise als vorbeugendes Element gegen Überstrom in einem Hochfrequenzstromschaltkreis verwendet, wie in einem Überhitzung verhinderndes Gerät, welches in einem Gegenlicht-Leuchtstoffrohr verwendet wird.

**[0061]** Der Einsatz der Thermistoren der Erfindung in dem Hochfrequenzstromschaltkreis, wie in einem Gegenlicht-Leuchtstoffrohr, wird im Folgenden im Detail erläutert.

**[0062]** Ein Gegenlicht-Leuchtstoffrohr für ein Flüssigkristall-Display, welches in tragbaren Computern oder Textverarbeitungssystemen etc. verwendet wird, besteht im Allgemeinen aus einem transparenten Material, wie Glas, dessen Innenwand mit einem Leuchtstoff beschichtet ist, und welches mit Gas zur Entladung angefüllt ist. Beim Anlegen eines Gleich- oder Wechselstroms auf die Elektroden, welche an jedem Ende des Rohrs angeordnet sind, findet eine Entladung durch das Gas statt. Ultraviolette Strahlen mit einer Wellenlänge von 253,7 nm, angeregt durch Quecksilbergas, bestrahlt den Leuchtstoff an der Innenwand des Rohres und wandelt ihn in sichtbares Licht um. Die Elektroden für diese Art von Leuchtstoffröhren umfassen eine heiße Kathode und eine kalte Kathode. In dem Fall einer heißen Kathode gibt es, wenn die Lichtbogen-Entladung in eine Glimmentladung an dem Ende der Lebensdauer des Leuchtstoffrohrs geändert wird, eine Tendenz, dass der Elektrodenteil unnormalerweise Wärme erzeugt und die Temperatur der Rohrwand, welche normalerweise nicht höher als 100°C ist, erhöht sich bis auf ungefähr 200°C, was zu einer Zerstörung der umgebenden Geräte, umfassend den Flüssigkristall, führen kann.

**[0063]** Als eine Gegenmaßnahme gegen das obige Phänomen in dem Fall, dass eine Lampe mit heißer Kathode als ein Gegenlicht für Flüssigkristall-Displays verwendet wird, schlägt Sharp Giho (May 19994) die Verwendung eines Systems vor, wobei eine Temperatursicherung in Kontakt mit der Elektrodenseite gebracht wird, so dass der Schaltkreis in dem Fall einer unnormalen Wärmeerzeugung unterbrochen wird. Wird jedoch die Temperatursicherung in dem Fall von unnormaler Wärmeerzeugung abgeschaltet, unterbricht das Flüssigkristall-Display seinen Einsatz, und sowohl das Leuchtstoffrohr als auch die Temperatursicherung müssen er-

neuert werden.

**[0064]** Unter den obigen Umständen kann der PTC-Thermistor der vorliegenden Erfindung, welcher zur Steuerung des Hochfrequenzstroms geeignet ist, als ein Überhitzung verhinderndes Element verwendet werden, welches in thermischem Kontakt mit einem Leuchtstoffrohr gebracht wird, d.h. in innigen Kontakt mit dem Elektrodenteil eines Leuchtstoffrohrs. In dem Fall von unnormaler Wärmezeugung an dem Elektrodenbereich, wenn sich der Widerstand des Thermistors erhöht, wird der Strom, welcher durch den Schaltkreis geleitet wird, begrenzt, und verlängert letztendlich die Lebensdauer der Elektrode. Daher stellt der Thermistor der Erfindung eine kleine, leichte und ökonomische Überhitzung verhindernde Vorrichtung für ein Leuchtstoffrohr zur Verfügung.

**[0065]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung sind der Elektrodenanschluss des Thermistors und ein Elektrodendraht des Leuchtstoffrohrs elektrisch miteinander verbunden, und der Thermistor wird in den Leuchtstromkreislauf des Leuchtstoffrohrs mit Reihenschaltung integriert. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bildet der Thermistor einen Ermittlungsschaltkreis, abhängig von dem Lichtschaltkreis des Leuchtstoffrohrs und eine Erhöhung des spezifischen Widerstands des Thermistors aufgrund unnormaler Überhitzung des Leuchtstoffrohrs wird ermittelt.

**[0066]** Beispiele der vorbeugenden Vorrichtung gegen unnormale Überhitzung für ein Leuchtstoffrohr, in welchem der Thermistor der Erfindung als ein PTC-Element verwendet wird, werden im Folgenden unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen dargestellt.

**[0067]** Fig. 2 zeigt einen PTC-Thermistor **15**, hergestellt durch das Formen einer PTC-Zusammensetzung zu einem Zylinder und Formen der Elektroden **17** aus Ni, Ag etc., welche in die Elektrode **18** eines Leuchtstoffrohrs eingepasst wird. Fig. 3 zeigt den PTC-Thermistor **15**, hergestellt durch das Formen einer PTC-Zusammensetzung zu einer Scheibe, gefolgt von einem Calcinieren, welche elektrisch mit dem Anschlussdraht eines Leuchtstoffrohrs, z.B. durch Löten verbunden wird. Jedes Beispiel wird dadurch gekennzeichnet, dass sich der PTC-Thermistor thermisch in Kontakt mit dem Ende der Elektrode eines Leuchtstoffrohrs befindet. Sofern erwünscht, kann ein Wärmeschrumpfschlauch auf beide, den Thermistor und das Ende der Elektrode des Leuchtstoffrohrs, aufgebracht werden, um einen innigen Kontakt zwischen diesen sicherzustellen.

**[0068]** In dem Fall einer unnormalen Überhitzung an der Elektrode eines Leuchtstoffrohrs an dem Ende der Lebensdauer, zeigt der PTC-Thermistor eine abrupte Erhöhung des Widerstands, welche von einem Ermittlungsschaltkreis **16** (siehe Fig. 4) ermittelt werden kann. Wenn der PTC-Thermistor mit der Elektrode des Leuchtstoffrohrs **14** in Reihe geschaltet ist, wird der Strom, welcher durch den Lichtschaltkreis **13** des Leuchtstoffrohrs geleitet wird, gemäß der spezifischen Widerstandserhöhung des PTC-Thermistors beschränkt, so dass die Wärmezeugung an der Elektrode des Leuchtstoffrohrs unterdrückt wird, und die Lebensdauer des Leuchtstoffrohrs kann verlängert werden (siehe Fig. 5).

**[0069]** In den Fig. 2 bis 5, gibt das Bezugszeichen 11 eine Gleichstromquelle an und 12 einen Schalter.

**[0070]** Der PTC-Thermistor kann von einem Halter gehalten werden, um so entferntbar an dem Elektrodenbereich eines Leuchtstoffrohrs angepasst zu werden. Des Weiteren kann, wie in Fig. 6 dargestellt, der PTC-Thermistor **15** in einer Blatt- bzw. Bogenform um das Ende eines Leuchtstoffrohrs gewickelt werden.

**[0071]** Auch wenn sich ein Leuchtstoffrohr in der Nähe des Lebensendes befindet, kann es aufgrund des Thermistors der Erfindung mit PTC-Eigenschaften, welcher als ein vorbeugendes Gerät zur Verhinderung von unnormaler Überhitzung verwendet wird, erneuert werden, bevor das Licht abgeschaltet wird. Der PTC-Thermistor kann wiederholt verwendet werden. Da der PTC-Thermistor die Erzeugung von unnormaler Wärme an dem Elektrodenbereich verhindert, während eine Lichtbogenentladung in einer Glimmentladung an dem Ende der Lebensdauer des Leuchtstoffrohrs verändert wird, dient es als ein Schutz der umgebenden Geräte, einschließlich den Flüssigkristall gegen thermische Beschädigungen.

**[0072]** Wenn der PTC-Thermistor in Reihe mit dem Lichtschaltkreis eines Leuchtstoffrohrs geschaltet ist, kann die Lebensdauer des Leuchtstoffrohrs verlängert werden, da der Strom begrenzt wird, da sich der spezifische Widerstand des Thermistors aufgrund der unnormalen Wärmezeugung erhöht. Was passiert, wenn ein Leuchtstoffrohr an sein Ende kommt, ist ein einfaches Verdunkeln des Flüssigkristall-Display-Bildschirms, wodurch ein Benutzer erfährt, dass das Leuchtstoffrohr gewechselt werden muss.

**[0073]** Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden im Detail unter Bezugnahme auf Beispiele und im Hin-



blick auf Vergleichsbeispiele erläutert, es sollte jedoch deutlich sein, dass die Erfindung nicht auf diese beschränkt sein soll. Beispiel 8 ist keine Ausführungsform der Erfindung, ist jedoch zu deren Verständnis geeignet. Es sei denn es ist anders angegeben, beziehen sich alle Teile auf das Gewicht.

## BEISPIEL 1

**[0074]** Gemäß der Beschreibung der JP-B-4-11575 werden 100 Teile PVDF (KYNAR 711, hergestellt von Elf Atochem North America) mit 10 Teilen eines Silankupplungsmittels (KBC1003, hergestellt von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) und 1 Teil 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyn-3 vermischt und die Mischung wurde in einem Doppelschraubenextruder bei 200°C geknetet, um einen gepfropften Polymer herzustellen.

**[0075]** WC-Pulver (WC-F, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.; mittlere Teilchengröße: 0,65 µm) wurde zu dem gepfropften Polymer in einem Anteil von 20 Vol.-%, bezogen auf die resultierende Zusammensetzung, zugegeben, und die Mischung wurde in einer Knetmaschine bei 200°C und 25 Umdrehungen je Minute für 1 Stunde geknetet, um eine PTC-Zusammensetzung herzustellen. Die PTC-Zusammensetzung wurde bei 200°C und 30 kgf/cm<sup>2</sup> heißgepresst, um ein Blatt mit einer Dicke von ungefähr 1 mm zu erhalten.

**[0076]** Eine Nickelfolie, deren eine Oberfläche angeraut wurde (erhältlich von Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.) wurde an jeder Seite des Bogens befestigt, wobei sich die angeraute Oberfläche in Kontakt mit dem Blatt befand und bei 200°C um 30 kgf/cm<sup>2</sup> pressgebunden, gefolgt von einem Abkühlen bei Raumtemperatur, um ein paar Elektrodenschichten bzw. -filme zu bilden. Das Blatt mit den Elektroden wurde zu einer Scheibe mit 10 mm Durchmesser gestanzt, um einen PTC-Thermistor zu erhalten.

## BEISPIELE 2 BIS 4

**[0077]** PTC-Thermistoren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Menge an zugegebenem WC auf 25 Vol.-%, 30 Vol.-% oder 40 Vol. % verändert wurden, bezogen auf die resultierende PTC-Zusammensetzung.

## BEISPIELE 5 BIS 8

**[0078]** PTC-Thermistoren wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass WC-Pulver, mit einer mittleren Teilchengröße von 2,09 µm (WC-25, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.), 4,82 µm (WC-50, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.), 8,6 µm (WC-90, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.) oder 75 µm (WC-S, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.) verwendet wurde.

## BEISPIEL 9

**[0079]** Ein PTC-Thermistor wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass KYNAR 711 durch KYNAR 461 ersetzt wurde, wobei das PVDF von dem gleichen Hersteller hergestellt wurde. KYNAR 461 und KYNAR 711 unterscheiden sich in der Schmelzviskosität. Die Viskosität von KYNAR 461 beträgt 28000 Poise, während die von KYNAR 711 7000 Poise beträgt, beide gemessen mit einem Monsanto-Kapillarkapillarmeter bei 230°C.

## BEISPIEL 10

**[0080]** 100 Teile Polyethylen (im Folgenden als PE abgekürzt) (HiZex 2100P, hergestellt von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) wurden mit 10 Tilen eines Silankupplungsmittel (KBE10003, hergestellt von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) und 1 Teil Dicumylperoxid (DCP) vermischt und die Mischung wurde in einem Doppelschraubenextruder bei 140°C geknetet, um einen gepfropften Polymer herzustellen.

**[0081]** Eine PTC-Therrnistor wurde auf die gleiche Weise wie Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der oben hergestellte gepfropfte Polymer verwendet wurde und die Knettemperatur auf 140°C eingestellt wurde.

## BEISPIEL 11

**[0082]** 100 Teile eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (im Folgenden als EVA abgekürzt) (LV140, hergestellt von Mitsubishi Kagaku K. K.) wurden mit 10 Teilen eines Silankupplungsmittels (KBE1003) und 1 Teil DCP vermischt, und die Mischung wurde in einen Zwillingsschraubenextruder bei 120°C geknetet, um einen gepfropf-

ten Polymer herzustellen.

**[0083]** Ein PTC-Thermistor wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das oben hergestellte gepropfte Polymer verwendet wurde und die Knettemperatur auf 120°C eingestellt wurde.

#### BEISPIEL 12

**[0084]** PTC-Thermistor wurde auf die gleiche Weise wie Beispiel 3 hergestellt, mit der Ausnahme, dass WC-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 0,2 µm verwendet wurde (WC02N, hergestellt von Tokyo Tungsten Co., Ltd.).

#### VERGLEICHBSBEISPIELE 1 BIS 8

**[0085]** PTC-Thermistoren wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Art und/oder die Menge des leitfähigen Pulvers wie folgt geändert wurde.

##### Vergleichsbeispiel 1

**[0086]** Titanitrit TiN (TiN-01, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.; mittlere Teilchengröße: 1,37 µm), zugegeben in einer Menge von 30 Vol.-% (basierend auf der resultierenden PTC-Zusammensetzung; im Folgenden entsprechend).

##### Vergleichsbeispiel 2

**[0087]** Zirkonitrit ZrN (ZrN, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.; mittlere Teilchengröße: 1,19 µm), zugegeben in einer Menge von 30 Vol.-%.

##### Vergleichsbeispiel 3

**[0088]** Titancarbid TiC (TiC-007, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.; mittlere Teilchengröße: 0,88 µm), zugegeben in einer Menge von 40 Vol.-%.

##### Vergleichsbeispiel 4

**[0089]** Titanborid TiB<sub>2</sub> (TiB<sub>2</sub>-PF, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.; mittlere Teilchengröße: 1,80 µm), zugegeben in einer Menge von 30 Vol.-%.

##### Vergleichsbeispiel 5

**[0090]** Molybdänsilicid MoSi<sub>2</sub> (MoSi<sub>2</sub>-F, hergestellt von Nippon Shinkinzoku K. K.; mittlere Teilchengröße: 1,60 µm), zugegeben in einer Menge von 40 Vol.-%.

##### Vergleichsbeispiel 6

**[0091]** Nickel Ni (fasertörmiges Ni-Pulver #210, hergestellt von INCO; mittlere Teilchengröße: 0,5 bis 1,0 µm), zugegeben in einer Menge von 25 Vol.-%.

##### Vergleichsbeispiel 7

**[0092]** Ruß (CB (Toka Black #4500, hergestellt von Tokai Carbon Co., Ltd.), zugegeben in einer Menge von 30 Vol.-%.

##### Vergleichsbeispiel 8

**[0093]** Wolfram-Carbid WC (WC-F), zugegeben in einer Menge von 18 Vol.-%.

**[0094]** Jeder der PTC-Thermistoren, hergestellt in den Beispielen 1 bis 12 und Vergleichsbeispielen 1 bis 8 wurde durch Messung der folgenden Eigenschaften charakterisiert. Die erhaltenen Resultate sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 dargestellt. Die Zusammensetzungen der in den Thermistoren verwendeten

PTC-Zusammensetzungen sind auch in den Tabellen dargestellt.

- 1)  $R_{25}$ : Oberflächenwiderstand bei 25°C gemessen durch ein Vierpolverfahren.
- 2)  $\rho_{25}$ : spezifischer Durchgangswiderstand, berechnet aus  $R_{25}$  und der Hauptoberfläche S und der Dicke T der PTC-Zusammensetzung (ausschließlich der Elektroden) gemäß der Gleichung:

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

- 3)  $R_{85}/R_{25}$ : Verhältnis des spezifischen Oberflächenwiderstands bei 85°C zu dem spezifischen Oberflächenwiderstand bei 25°C.
- 4)  $H_p$ : Index, welcher das Maß der PTC-Eigenschaften angibt, ausgedrückt als Verhältnis (Anzahl der Figuren) des maximalen spezifischen Durchgangswiderstands  $\rho_{\max}$  zu  $\rho_{25}$ , welches aus der folgenden Gleichung erhalten wird, und als Geschwindigkeit der Widerstandsänderung angenommen wird.

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

- 5)  $V_b$ : Durchschlagspannung, gemessen durch das Aufzeichnen des Stroms während die Spannung stufenweise erhöht wird und Ablesen der Spannung an dem Punkt, an dem der Bogen der PTC-Zusammensetzung Funken abgab oder schmolz.

TABELLE 1

Bei- spiel Nr.	leitfähige Substanz				Eigenschaften des organischen PTC- Thermistors					
	organisches Polymer	Art	mittlere Teilchen- größe (µm)	Durch- gangs- widerstand (Ω • cm)	zuge- gebene Menge Vol.-%	R <sub>25</sub> (Ω)	ρ <sub>25</sub> (Ω • cm)	R <sub>85</sub> /R <sub>25</sub>	H <sub>p</sub>	V <sub>b</sub> (V)
1	PVDF (KYNAR 711)	WC-F	0,65	19x10 <sup>-6</sup>	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-25	4,82	"	25	0,46	8,50	5,38	7,2	180
7	"	WC-25	8,60	"	25	1,20	15,2	6,58	6,7	180
8	"	WC-25	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	0,49	-	10,1	>200
12	PVDF (KYNAR 711)	WC02N	0,11	"	25	0,04	0,68	1,86	6,9	>200

## Eigenschaften des organischen PTC-Thermistors

Vgl.- Bei- spiel Nr.	leitfähige Substanz					Eigenschaften des organischen 10-Minimotors				
	organisches Polymer	Art	mittlere Teilchen- größe (µm)	Volumen- widerstand (Ω • cm)	zugegebene Menge Vol.-%	R <sub>25</sub> (Ω)	ρ <sub>25</sub> (Ω • cm)	R <sub>85</sub> /R <sub>25</sub>	H <sub>p</sub>	V <sub>b</sub> (V)
1	PVDF (Kynar 711)	TiN-01	1,37	40x10 <sup>-6</sup>	30	>200M	-	-	-	-
2	"	ZrN	1,19	18x10 <sup>-6</sup>	30	>200M	-	-	-	-
3	"	TiC-007	0,88	61x10 <sup>-6</sup>	40	84,4	985	24,6	6,0	>200M
4	"	TiB <sub>2</sub> -PF	1,80	9x10 <sup>-6</sup>	30	>200M	-	-	-	-
5	"	MoSi <sub>2</sub> -F	1,60	21,6x10 <sup>-6</sup>	40	>200M	-	-	-	-
6	"	NI#210	0,5-1,0	6,6x10 <sup>-6</sup>	25	0,005	0,07	1,00	8,6	130
7	"	CB#4500	40 nm	2x10 <sup>-1</sup>	30	0,16	1,35	1,38	4,6	>200M
8	"	WC-F	0,65	19x10 <sup>-8</sup>	18	319k	2,93M	-	-	>200M

Tabelle

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

<u>Beispiel Nr.</u>	<u>Anfangswert</u>	<u>Nach 3 p -t Zyklen</u>	<u>Geschwindigkeit der</u> <u>Änderung</u> (%)
Beispiel 3	0,09	0,11	+ 22,2
Vergleichsbeispiel 6	0,07	0,72	+ 928,6
Vergleichsbeispiel 7	1,35	1,59	+ 17,7

Vergleich mit anderen keramischen Pulvern

**[0095]** Aus dem Vergleich zwischen den Beispielen der Tabelle 1 und den Vergleichsbeispielen der Tabelle 2 wird deutlich, dass die Proben, welche ein anderes leitfähiges keramisches Pulver als WC einsetzen (Vergleichsbeispiele 1 bis 5 mit Ausnahme von Vergleichsbeispiel 3, welches TiC verwendet), extrem hohe spezifische Oberflächenwiderstände aufweisen, fast wie ein Isolator, unabhängig davon ob der Anteil des leitfähigen Pulvers auf 30 Vol.-% oder 40 Vol.-% erhöht wird. Die Probe des Vergleichsbeispiels 3, welche TiC verwendet, obwohl es in einer Menge zugegeben wird, die 50 Vol.-% überschreitet, weist einen hohen spezifischen Durchgangswiderstand wie  $985 \Omega \cdot \text{cm}$  auf. Im Gegensatz dazu liegt der spezifische Widerstand der Proben, welche WC verwenden, sehr viel niedriger, auch wenn die Menge des zugegebenen WC so gering wie 23 Vol.-% ist. In **Fig. 10** sind die Eigenschaften des spezifischen Durchgangswiderstand ( $\rho$ ) gegenüber der Temperatur (T) der Probe dargestellt, welche 25 Vol.-% WC enthält (Beispiel 2) und welche 40 Vol.-% TiC enthält (Vergleichsbeispiel 3).

WC-Gehalt

**[0096]** **Fig. 7** zeigt die p-T-Eigenschaften der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsbeispiels 8. Wie aus der Kurve in **Fig. 7** und den Resultaten in Tabelle 1 deutlich wird, überschreitet der spezifische Oberflächenwiderstand bei Raumtemperatur  $300 \text{ M}\Omega$  bei einem WC-Gehalt von 18 Vol.-%, was für einen praktischen Einsatz zu hoch ist. Ein bevorzugter WC-Gehalt zur Sicherstellung des praktischen Einsatzes liegt bei 23 Vol.-% oder mehr und der spezifische Oberflächenwiderstand bei Raumtemperatur wird niedriger, wenn sich der WC-Gehalt erhöht. Auf der anderen Seite wird die Drehzahl höher, wenn sich der WC-Gehalt erhöht. Während, nicht in **Fig. 7** oder Tabelle 1 dargestellt, wurde bewiesen, dass das Kneten und Formen schwierig wird, wenn der WC-Gehalt 50 Vol.-% überschreitet. Daher liegt die Menge an WC, welche zugegeben wird, in dem Bereich von 20 bis 50 Vol.-%, bevorzugter zwischen 23 bis 50 Vol.-%, noch bevorzugter zwischen 25 bis 40 Vol.-%, bezogen auf die PC-Zusammensetzung.

Mittlere Teilchengröße

**[0097]** **Fig. 8** ist eine Kurve, welche die p-T-Eigenschaften abhängig von der mittleren Teilchengröße des WCs darstellt. Wie aus den Daten der Beispiele 2, 5 bis 8 und 12 und **Fig. 8** deutlich wird, erhöht sich der spezifische Oberflächenwiderstand bei Raumtemperatur, wenn sich die mittlere Teilchengröße von WC erhöht. Wenn die mittlere Teilchengröße zu groß ist, wird eine Erhöhung der Instabilität des Widerstands beobachtet. Es wurde bestätigt, dass, wenn die mittlere Teilchengröße  $50 \mu\text{m}$  überschreitet, wie in Beispiel 8, die Hochspannung  $V_b$  ernsthaft niedrig wird. Um eine hohe Hochspannung von 180 Volt oder mehr sicherzustellen, ist es bevorzugt, dass das WC eine mittlere Teilchengröße von nicht mehr als  $10 \mu\text{m}$  aufweist, wie aus den Ergebnissen der Beispiele 1 bis 7 deutlich wird. Des Weiteren führt, wie in den Beispielen 1 bis 4 dargestellt, wenn die mittlere Teilchengröße von WC  $1 \mu\text{m}$  oder weniger beträgt, eine Erhöhung des WC-Gehaltes von 25 Vol.-% auf 30 Vol.-% zu einer Verringerung des Widerstands von ein oder mehr Figuren und führt nicht zu einem negativen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung  $H_p$  oder der Durchbruchsspannung  $V_b$ . Daher beträgt eine noch bevorzugtere mittlere Teilchengröße von WC nicht mehr als  $1 \mu\text{m}$ .

**[0098]** WC-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als  $0,1 \mu\text{m}$  ist nicht nur teuer, sondern führt auch zu einer Erhöhung der Knetdrehkraft und macht das Kneten schwierig, so dass eine bevorzugte mittlere Teilchengröße  $0,1 \mu\text{m}$  oder mehr beträgt. Ist die mittlere Teilchengröße so klein wie bevorzugt, kann die gleiche

Leistung, wie oben beschrieben, sichergestellt werden, auch wenn die Art des DVDF wie im Beispiel 9 verändert wird oder wenn das PVDF durch ein anderes organisches Polymer ersetzt wird, wie PE oder EVA, wie in den Tabellen 1 und **Fig. 9** dargestellt. Es wurde bestätigt, dass in diesen Fällen eine Erhöhung der mittleren Teilchengröße des WCs zu den gleichen Tendenzen bezüglich der Durchbruchsspannung des spezifischen Widerstands und der Widerstandstabilität führt, wie bei PVDF beobachtet.

#### Vergleich mit Ni-Pulver

**[0099]** **Fig. 11** ist eine Kurve, welche die p-T-Eigenschaften darstellt, beobachtet an WC im Vergleich mit denen, die bei Ni oder CB beobachtet wurden. Wie es aus **Fig. 11** und den Werten des Vergleichsbeispiels 6 deutlich wird, entspricht die Probe, welche Ni-Pulver als eine leitfähige Substanz verwendet, den WC-haltigen Proben in Bezug auf den anfänglichen spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur und die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung, besitzt jedoch eine niedrige Durchbruchsspannung ( $V_b = 130$  V). Die Ni-haltige Probe war auch schlechter bezüglich der Wärmebeständigkeit und Zuverlässigkeit, wie auch der Wiedefolbarkeit. Das heißt, wie in Tabelle 3 dargestellt, wenn die Proben 3 thermischen Zyklen zur Messung der p-T-Eigenschaften (von Raumtemperatur bis 200°C), unterworfen wurde, betrug die Geschwindigkeit des anfänglichen spezifischen Durchgangswiderstandes der Raumtemperatur ( $\rho_{25}$ ) zu dem nach der thermischen Geschichte ungefähr 22 % im Beispiel 3, wohingegen die des Vergleichsbeispiels 6, unter Verwendung von Ni, so hoch wie ungefähr + 900 % oder mehr war, was eine schlechte Wiedefolbarkeit anzeigt.

#### Vergleich mit CB

**[0100]** In dem Vergleichsbeispiel 7, in welchem CB als eine leitfähige Substanz verwendet wird, betrug die Geschwindigkeit der Änderung in p-T nach 3 p-T-Zyklen ungefähr 18 % wie in Tabelle 3 dargestellt, welches sich nicht von dem Resultat aus Beispiel 2 unterscheidet. Wie jedoch aus Tabelle 2 aus **Fig. 11** deutlich wird, zeigt die CB-haltige Probe eine Tendenz, dass der anfängliche spezifische Widerstand bei Raumtemperatur um ein oder zwei Größenordnungen höher ist, als die der Ni- oder WC-haltigen Probe und dass die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung  $H_p$  um vier Größenordnungen verringert wird. Eine Erhöhung des CB-Gehalts in einem Versuch den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur zu verringern konnte nicht das Maß der Ni- oder WC-haltigen Proben erzielen; im Gegensatz dazu wurde eine weitere Reduktion der Geschwindigkeit der Widerstandsänderung  $H_p$  erzielt.

#### BEISPIEL 13

**[0101]** Ein Blatt einer PTC-Zusammensetzung wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der WC-Gehalt auf 30 Vol.-% erhöht wurde.

**[0102]** Ein aus rostfreiem Stahl bestehendes Netz mit einfachem Gewebe mit einer Öffnungsgröße von 200 mesh wurde auf jede Seite des Blattes bei 200°C unter einer Last von 30 kgf/cm<sup>3</sup> eingebettet. Nachdem es auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wurden beide Seiten des Blattes mit Ni stromlos mit einer Dicke von 1 bis 2 µm beschichtet. Das Blatt wurde zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 10 mm gestanzt um ein PTC-Element zu erzielen.

#### BEISPIEL 14

**[0103]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 13 hergestellt, mit der Ausnahme, dass jede Oberfläche des Blattes vor dem Beschichten mit dem eingebetteten Netz mit Ni, mit einem Sandpapier abgeschliffen wurde, um die freiliegende Fläche des Netzes zu erhöhen.

#### BEISPIEL 15

**[0104]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 13 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das stromlose Ni-Beschichten durch Vakuumbedampfung mit Cu bei einer Kammertemperatur von 160°C ersetzt wurde, um eine Cu-Schicht mit einer Dicke von 1 bis 2 µm zu bilden.

#### BEISPIEL 16

**[0105]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 15 hergestellt, mit der Ausnahme, dass jede Oberfläche des Blattes in welches das Netz eingebettet war vor der Cu-Abscheidung, mit einem Sandpapier abgeschliffen wurde, um die freiliegende Fläche des Netzes zu erhöhen.

BEISPIEL 17

**[0106]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 15 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Öffnungsgröße des Netzes auf 400 mesh geändert wurde.

BEISPIEL 18

**[0107]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 15 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Netz mit einer Öffnungsgröße von 200 mesh mit einem aus rostfreiem Stahl hergestellten Netz mit einer Öffnungsgröße von 400 mesh ersetzt wurde und ohne Unterschied in der Höhe an den Kreuzungspunkten.

REFERENZBEISPIEL 1

**[0108]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 13 hergestellt, mit der Ausnahme, dass jede Elektrode nur durch Ni-Plattieren ohne Verwendung von einem Metallnetz gebildet wurde.

REFERENZBEISPIEL 2

**[0109]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 13 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Ni-Plattieren nicht durchgeführt wurde.

REFERENZBEISPIEL 3

**[0110]** Ein PTC-Element wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 15 hergestellt, mit der Ausnahme, dass jede Elektrode ohne die Verwendung des Metallnetzes nur durch Cu-Vakuumausscheidung gebildet wurde, Jedes der PTC-Elemente, welche in den Beispielen 12 bis 17 und Referenzbeispielen 1 bis 3 erhalten wurden, wurden wie folgt untersucht.

**[0111]** Die erzielten Resultate sind in Tabelle 4 und den **Fig.** 12 bis 15 dargestellt.

1) Anfänglicher spezifischer Oberflächenwiderstand:  
gemessen durch ein Vieranschlussverfahren.

2) Haftung der Elektrode:

Ein klebendes Band (T4000, hergestellt von Sony Chemical Co., Ltd.) wurde an der gesamten Oberfläche der Elektroden aufgebracht und schnell abgerissen. Die Haftung der Elektrode wurde danach beurteilt, ob die Elektrode abblätterte oder nicht.

3) R-T-Eigenschaften:

Die Eigenschaften des spezifischen Oberflächenwiderstands gegenüber der Temperatur (R-T)- wurden in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (25°C) bis 200°C gemessen. Nach der Messung wurde das Blatt beobachtet, ob eine Veränderung oder Entwicklung von Falten oder Rissen aufgetreten war.



Tabelle 4

Beispiel Nr.	anfänglicher Widerstand	Haftung	Deformierung	Mesh-Größe	Schleifen	Abscheidung
Beispiel 13	0,145	keine Abschälung	nicht beobachtet	# 200	kein	Ni-Plattierung
Beispiel 14	1,079	keine Abschälung	nicht beobachtet	# 200	kein	Ni-Plattierung
Beispiel 15	0,060	keine Abschälung	nicht beobachtet	# 200	kein	Cu-Vakuum-Aufdampfung
Beispiel 16	0,031	keine Abschälung	nicht beobachtet	# 200	kein	Cu-Vakuum-Aufdampfung
Beispiel 17	0,063	keine Abschälung	nicht beobachtet	# 400	kein	Cu-Vakuum-Aufdampfung
Beispiel 18	0,029	keine Abschälung	nicht beobachtet	# 400	kein	Cu-Vakuum-Aufdampfung
Ref. Beispiel 1	0,200	Abschälung	beobachtet	# 400	kein	Ni-Plattierung
Ref. Beispiel 2	0,675	nicht überprüft	nicht beobachtet	# 200	kein	keine
Ref. Beispiel 3	0,090	keine Abschälung	beobachtet	# 200	kein	Cu-Vakuum-Aufdampfung

[0112] Es wird deutlich, dass die PTC-Elemente, deren Elektroden nur durch Beschichtung oder Vakuumaufdampfung gebildet wurden (Referenzbeispiele 1 und 3) eine schwache Adhäsion zwischen Elektrode und dem PTC-Bogen zeigten und einen hohen anfänglichen spezifischen Widerstand aufwiesen. Das Element, dessen Elektroden nur durch Einbetten eines Metallnetzes gebildet wurde (Referenzbeispiel 2) zeigte eine Verbesserung der mechanischen Festigkeit gegenüber den Referenzbeispielen 1 und 3, wies jedoch einen hohen anfänglichen spezifischen Widerstand auf und war instabil, wie in **Fig. 16** dargestellt.

[0113] Auf der anderen Seite wurde bestätigt, dass die Elektrodenstruktur, gebildet durch das Einbetten eines Metallnetzes gefolgt von einem Plattieren oder einem Vakuumausdampfen wirksam ist, um den anfänglichen spezifischen Widerstand zu reduzieren, während die Spannungen aufgrund der thermischen Spannung entspannt werden, während die mechanische Festigkeit des PTC-Bogens und der Elektroden erhöht werden und eine Verformung oder Entwicklung von Rissen etc. verhindert wird (Beispiel 13, 15 und 17).

[0114] Diese Wirkungen können weiter gesteigert werden, indem ein Metallnetz verwendet wird, welches kein Unterschied in der Höhe an den Kreuzungspunkten zeigt (Beispiele 18) oder indem das eingebettete Metallnetz und der PTC-Bogen abgeschliffen werden, um die freiliegende Fläche des Netzes und die leitfähigen Teile in der PTC-Zusammensetzung zu erhöhen (Beispiel 14 und 16). In diesen Fällen kann der anfängliche spezifische Oberflächenwiderstand verringert werden, wie in den **Fig. 13 bis 15** dargestellt.

[0115] Gemäß des herkömmlichen Verfahrens der Elektrodenbildung, wie in **Fig. 17(b)** dargestellt, wobei ein einfach gewebtes Netz **2** einfach in ein PTC-Blatt **1** durch Heißpressbindung eingebettet wird, liegen nur die Kreuzungspunkte **2a** der Maschendrahte an der Oberfläche des Bogens **1** frei. Daher wird die Kontaktfläche zwischen dem Netz und der Metallschicht **3**, welche darauf durch Beschichten oder Vakuumaufdampfung gebildet wird, begrenzt, und führt zu einer Zunahme des anfänglichen spezifischen Widerstands. Auf der anderen Seite kann bei den Beispielen gemäß der Erfindung, wie in **Fig. 1(b)** dargestellt, wobei das Einbetten des Netzes **2** von einem Oberflächenabschleifen gefolgt wird, die freiliegende Fläche entsprechend den Kreuzungspunkten **2a** des Netzes ausgedehnt werden. Als ein Resultat wird die Kontaktfläche mit der Metallschicht **3** so erhöht, und führt zu einer Reduktion des anfänglichen spezifischen Widerstands.

[0116] Wenn die Elektroden nur aus der Metallschicht **3**, gebildet durch Beschichten oder Vakuumaufdampfung besteht, wie in **Fig. 18(b)** dargestellt (Referenzbeispiele **1** und **3**), neigt der PTC-Bogen **1** oder die Metallschicht **3** dazu sich zu deformieren oder dass sich Falten oder Risse aufgrund des Unterschiedes des linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem PTC-Bogen und der Metallschicht zu entwickeln. Es scheint so, dass das eingebettete Netz **2**, wie in den Beispielen, die Spannung an den Öffnungen des Netzes entspannt und

dient auch als ein Träger der Metallschicht **3**, und erzeugt eine sogenannte Ankerwirkung. Das Problem, welches mit der Elektrode auftreten kann, welche nur aus der Metallschicht **3** gebildet wird, kann auf diese Weise gelöst werden.

**[0117]** Gemäß der Erfindung, bei welcher WC als leitfähiges Pulver, welches in ein organisches Polymer eingebaut wird, verwendet wird, kann ein niedriger spezifischer Widerstand durch Zugabe einer geringeren Menge des leitfähigen Pulvers erzielt werden, als bei anderen leitfähigen keramischen Pulvern notwendig war. Als ein Ergebnis, kann ein Kneten mit dem organischen Polymer und nachfolgendes Formen einfacher ausgeführt werden um die Herstellung von kleinen Thermistoren für Hochstromschaltkreise zu vereinfachen.

**[0118]** Des Weiteren stellt die Erfindung, da das leitfähige keramische Pulver chemisch stabiler ist als Metall und härter und beständiger gegenüber Wärme als Metall oder Russ, einen sehr zuverlässigen Thermistor mit ausgezeichneter mechanischen Festigkeit, stabilem spezifischen Widerstand, Stabilität der Leistung bei einer Wiederholung der thermischen Zyklen und einer hohen Durchbruchsspannung. Im Vergleich mit CB-haltigen Thermistoren zeigen die WC-haltigen Thermistoren der Erfindung einen niedrigeren spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur und eine höhere Geschwindigkeit der Widerstandsänderung mit der Temperatur.

**[0119]** Aufgrund dieser Vorteile, ist der Thermistor der vorliegenden Erfindung wirksam bei Verwendungen, bei denen ein niedrigerer elektrischer Widerstand und höhere Wärmebeständigkeit gefordert werden können, z.B. bei der Verhinderung bei Überstrom aufgrund eines Kurzschlusses eines Entladungs- oder Ladungsschaltkreise von sekundären Batterien, der Verhinderung des Überstroms aufgrund eines Verschlusses eines Motors beispielhaft angegeben durch einen Türverschliessmotor von Kraftfahrzeugen oder Verhinderung von Überstrom aufgrund eines Kurzschlusses eines Telekommunikationsschaltkreises.

**[0120]** In der Erfindung kann die Schwierigkeit des Knetens durch die Verwendung von WC-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von nicht mehr als 0,1 µm verhindert werden, und ein Thermistor mit einem niedrigen spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur, einer großen Geschwindigkeit der Widerstandsänderung und einer hohen Durchbruchsspannung kann erhalten werden, indem WC-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von nicht mehr als 10 µm verwendet wird.

**[0121]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können z.B. Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, ein Ionomer oder ein Copolymerumfassen Monomere dieser Polymere als organisches Polymer ausgewählt werden, mit welchem WC verknetet wird, wodurch ein Thermistor erhalten werden kann, welcher einen ausgezeichneten spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur, Geschwindigkeit der Widerstandsänderung, Durchbruchsspannung, Wiedefolbarkeit und Zuverlässigkeit zeigt.

**[0122]** Gemäß der Erfindung kann ein Thermistor mit einem niedrigen Widerstand bei Raumtemperatur und einer hohen geschwindigkeit der Widerstandsänderung erhalten werden, indem wenigstens 20 Vol.-% WC zugegeben werden und die Einfachheit des Knetens und Formens kann sichergestellt werden, um die Herstellung eines Thermistors zu vereinfachen, indem die zugegebene WC-Menge auf 50 Vol.-% begrenzt wird.

**[0123]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teil des Metallnetzes auf der Oberfläche der PTC-Zusammensetzung freigelegt, wodurch der anfängliche Widerstand weiter verringert werden kann, und die Spannung aufgrund thermischer Spannung können entspannt werden aufgrund der mechanischen Verstärkung gegen Verformung der PTC-Zusammensetzung oder Entwicklung von Falten oder Rissen in der Elektrode.

**[0124]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das verwendete Metallnetz eine Öffnungsgröße von 200 bis 600 mesh auf, wodurch der resultierende aufgebaute Bogen ausgestanzt oder geschnitten werden kann mit niedrigen Kosten.

**[0125]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das verwendete Metallnetz ausgewählt aus einfach gewebtem Netz, Körperbindungsnetz, einfach gewebtem Netz, welches zusammengedrückt wurde (abgeflacht), körpergebundenes Netz, welches zusammengedrückt wurde (abgeflacht) und einem Netz ohne Unterschied der Höhe an den Kreuzungspunkten, wodurch ein PTC-Element mit einer weiter reduzierten Dicke hergestellt werden kann, wodurch das Schleifverfahren vereinfacht wird und das Herstellungsverfahren vereinfacht werden kann.

**[0126]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Metallschicht durch chemisches Plattieren,

Elektroplattieren, Vakuumdampfphasenabscheidung oder Flammsprühbeschichtung gebildet, wodurch der anfängliche Widerstand verringert werden kann.

**[0127]** In noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Metallschicht auf der abgeschliffenen Oberfläche aus der PTC-Zusammensetzung umfassend das eingebettete Metallnetz gebildet, wodurch der Oberflächenwiderstand stabilisiert und weiter verringert wird.

**[0128]** In der Erfindung wird WC als eine leitfähige Substanz verwendet, wodurch ein PTC-Thermistor mit ausgezeichnetem spezifischen Widerstand, Geschwindigkeit der Widerstandsänderung, Durchbruchsspannung, Wiederholungstabilität der R-T-Eigenschaft und Zuverlässigkeit enthalten werden kann.

**[0129]** Während die Erfindung im Detail und unter Bezugnahme auf spezifische Beispiele beschrieben wurde, wird es Fachleuten deutlich, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen durchgeführt werden können, ohne sich von dem Umfang dieser, wie in den beigefügten Ansprüchen definiert, zu entfernen.

### Patentansprüche

1. Organischer PTC-Thermistor mit einem positiven Temperaturkoeffizient des Widerstandes, umfassend eine PTC-Zusammensetzung umfassend ein organisches Polymer, in welchem eine leitfähige Substanz dispergiert ist, und mit wenigstens einem Elektrodenpaar, wobei die leitfähige Substanz Wolframcarbidpulver ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wolframcarbidpulver eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 10 µm aufweist und in einer Menge von 20 bis 50 Vol.-% bezogen auf das gesamte Volumen der PTC-Zusammensetzung vorhanden ist.

2. Organischer PTC-Thermistor nach Anspruch 1, wobei das organische Polymer wenigstens ein Polymer ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, einem Ionomer und einem Copolymer umfassend Monomere dieser Polymere.

3. Organischer PTC-Thermistor nach Anspruch 1, wobei die Elektroden eine Struktur aufweisen, bestehend aus einem Metallnetz und einer Metallschicht.

4. Organischer PTC-Thermistor nach Anspruch 3, wobei das Metallnetz in die Oberfläche der PTC-Zusammensetzung eingebettet ist und ein Teil des Metallnetzes freiliegt.

5. Organischer PTC-Thermistor nach Anspruch 3, wobei das Metallnetz eine Öffnungsgröße (opening size) von 200 bis 600 mesh aufweist.

6. Organischer PTC-Thermistor nach Anspruch 3, wobei das Metallnetz wenigstens eins ist aus einem einfach gewebten Netz, einem körpergebunden gewebten (twilled weave) Netz, einem einfachen gewebten Netz, welches zerquetscht wurde, körpergebunden gewebten Netzen, die zerquetscht wurden und Netzen mit keinem Unterschied des Levels bzw. Höhe der Kreuzungen.

7. Organischer PTC-Thermistor nach Anspruch 3, wobei die Metallschicht durch chemisches Plattieren, Elektroplattieren, Vakuumdampfphasenabscheidung oder Flammensprühbeschichten bzw. Überzugsspritzen aufgebracht ist.

8. Organischer PTC-Thermistor nach Anspruch 3, wobei die Metallschicht auf einer abgeschliffenen Oberfläche der PTC-Zusammensetzung einschließlich des Metallnetzes ausgebildet ist.

9. Vorrichtung zur Verhinderung einer unnormalen Überhitzung einer Leuchtstoffröhre umfassend ein Leuchtstoffrohr und ein organisches PTC-Thermistorelement nach Anspruch 1.

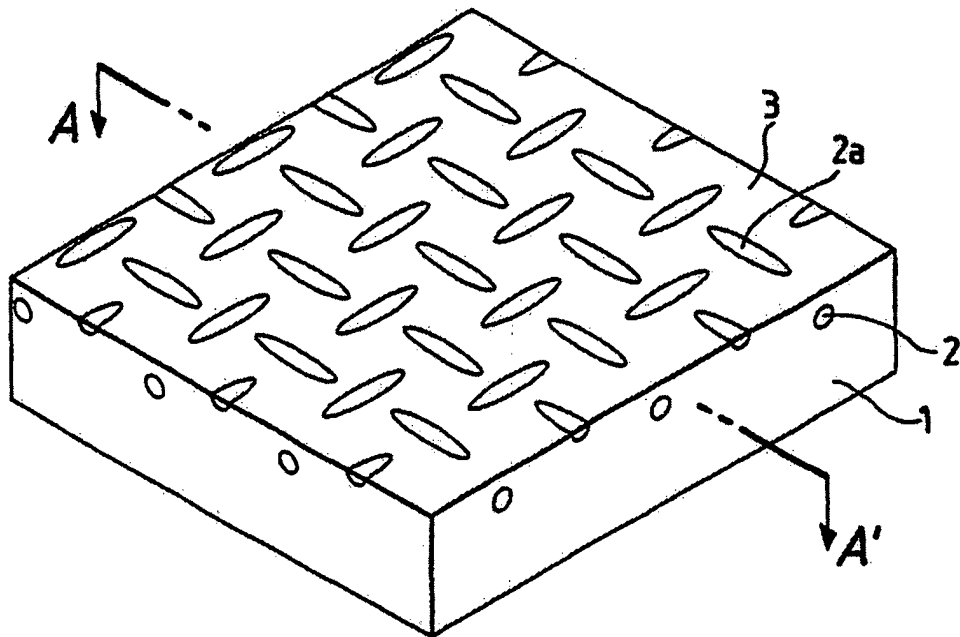
10. Vorrichtung zur Verhinderung einer unnormalen Überhitzung eines Leuchtstoffrohres gemäß Anspruch 9, wobei ein Elektrodenanschluss des Thermistorelementes und ein Elektrodendraht des Leuchtstoffrohres elektrisch miteinander verbunden sind und wobei das Thermistorelement in einen Lichtkreislauf des Leuchtstoffrohres mit Reihenverbindung integriert ist.

11. Verfahren zur Verhinderung einer übermäßigen Überhitzung eines Leuchtstoffrohres gemäß Anspruch 9, wobei eine Zunahme des Widerstands des Thermistors aufgrund einer unnormalen Überhitzung des Leuchtstoffrohres in einem Ermittlungskreislauf ermittelt wird, der von dem Lichtkreislauf des Leuchtstoffrohres ab-

hängig ist.

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

*FIG. 1(a)*



*FIG. 1(b)*

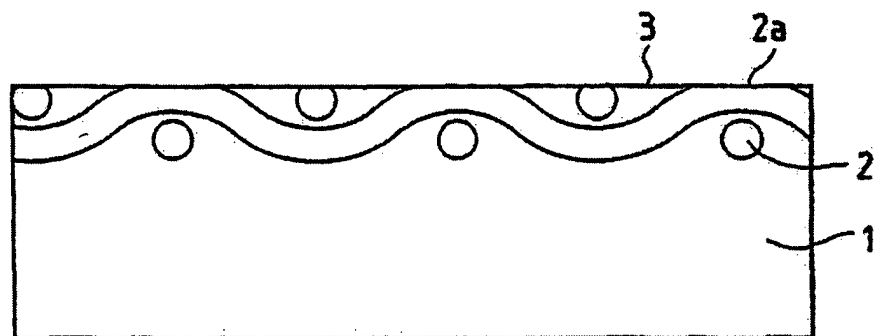


FIG. 2(a)

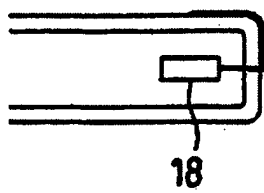


FIG. 2(b)

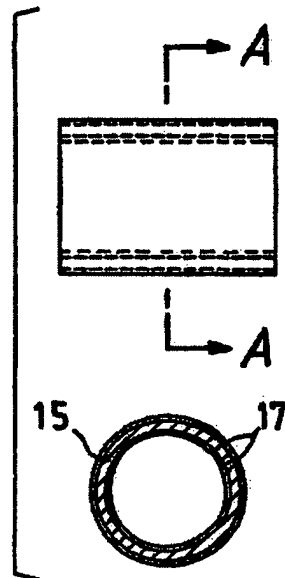


FIG. 2(c)

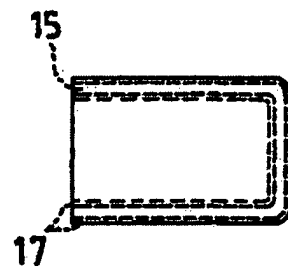
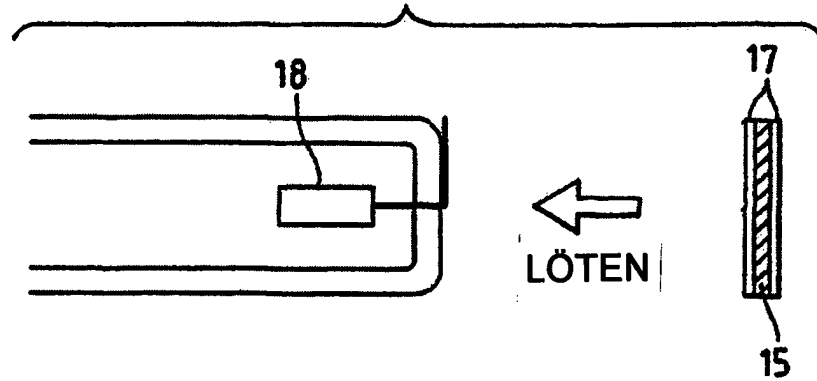
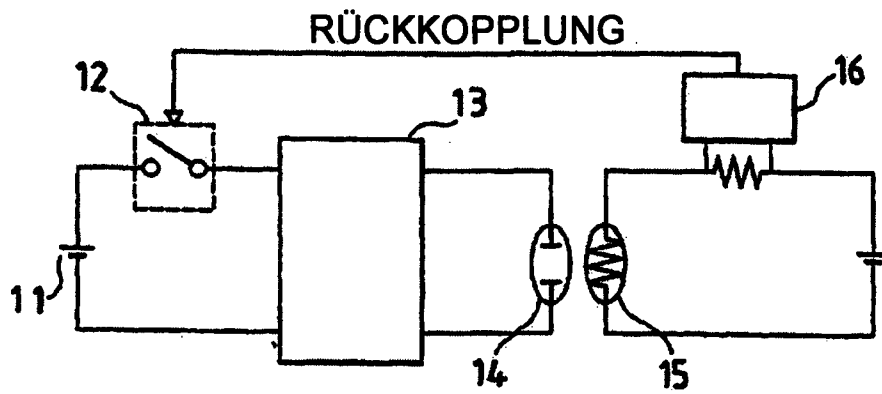


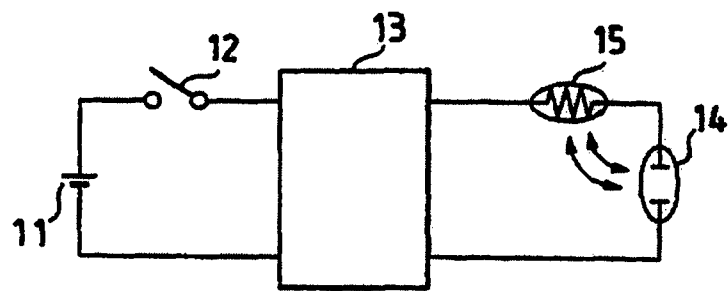
FIG. 3



**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**

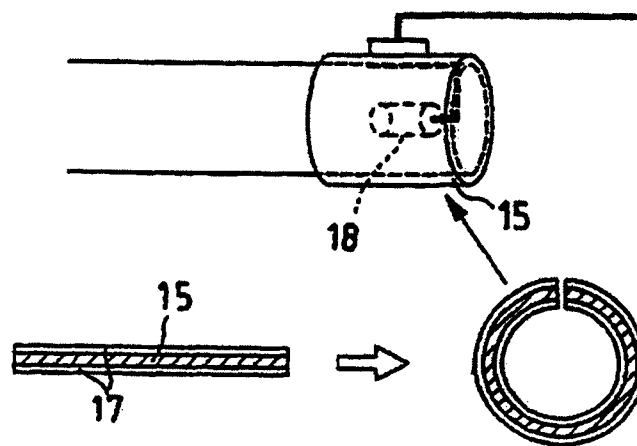


FIG. 7

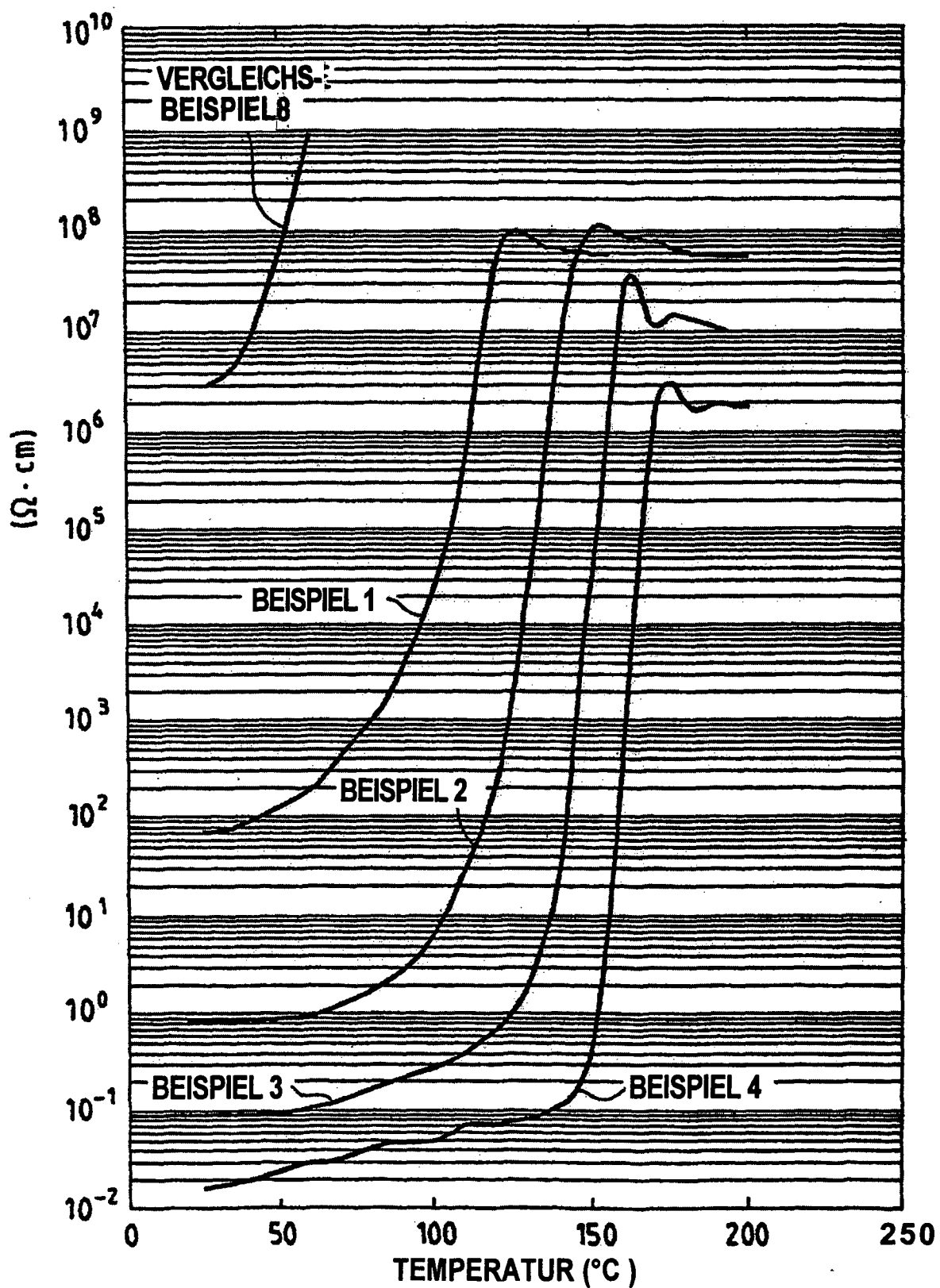




FIG. 8

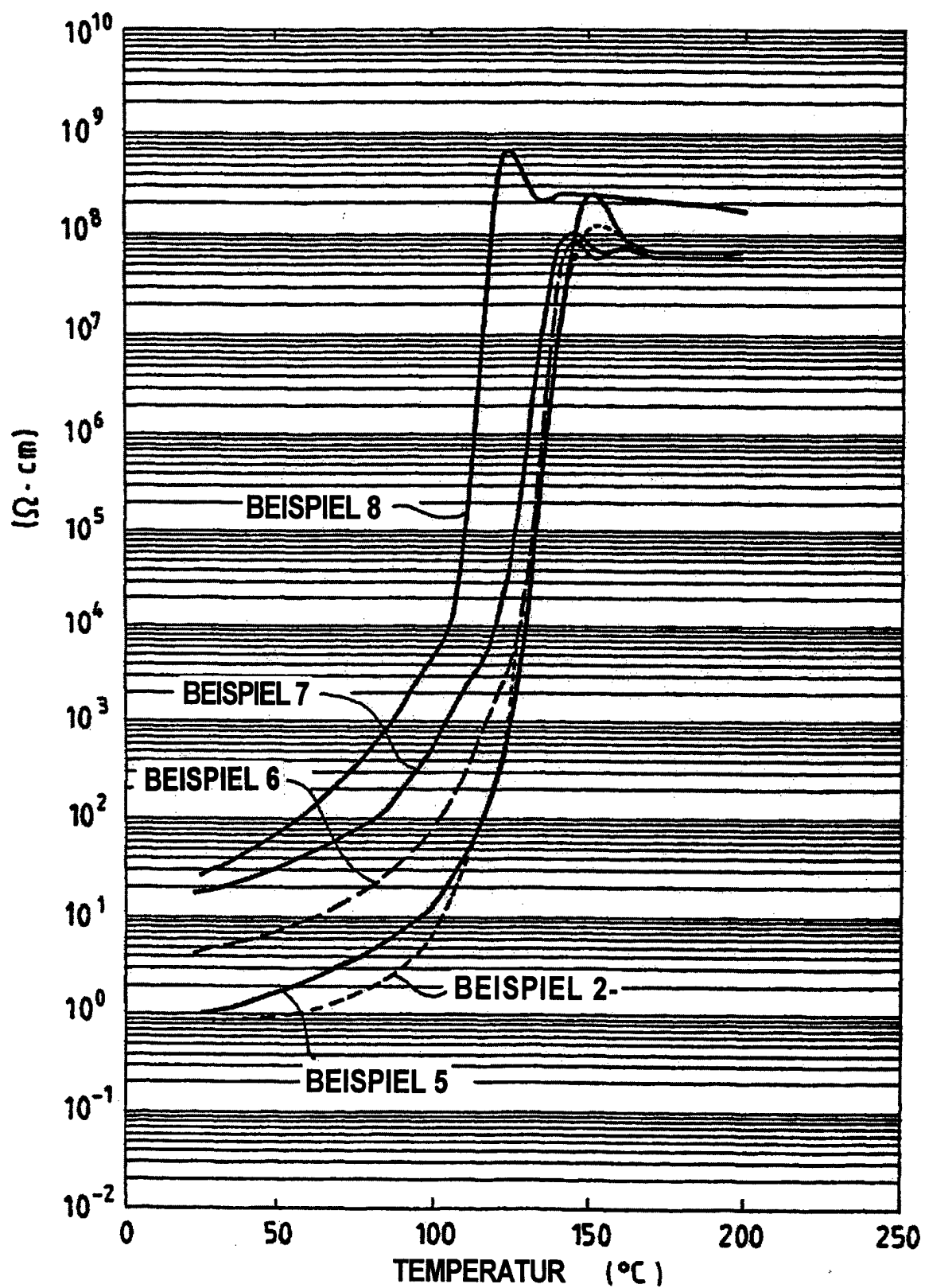


FIG. 9

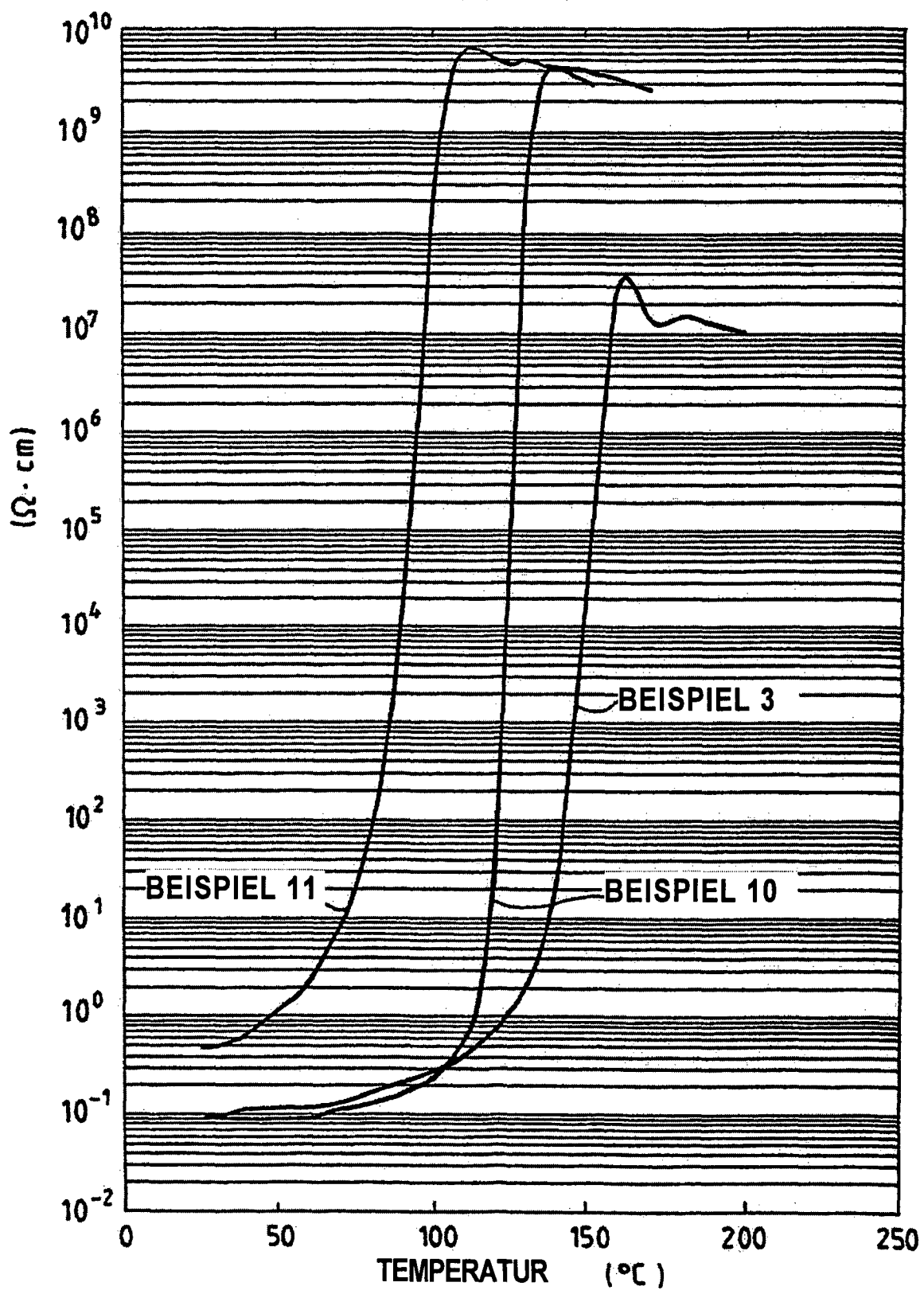
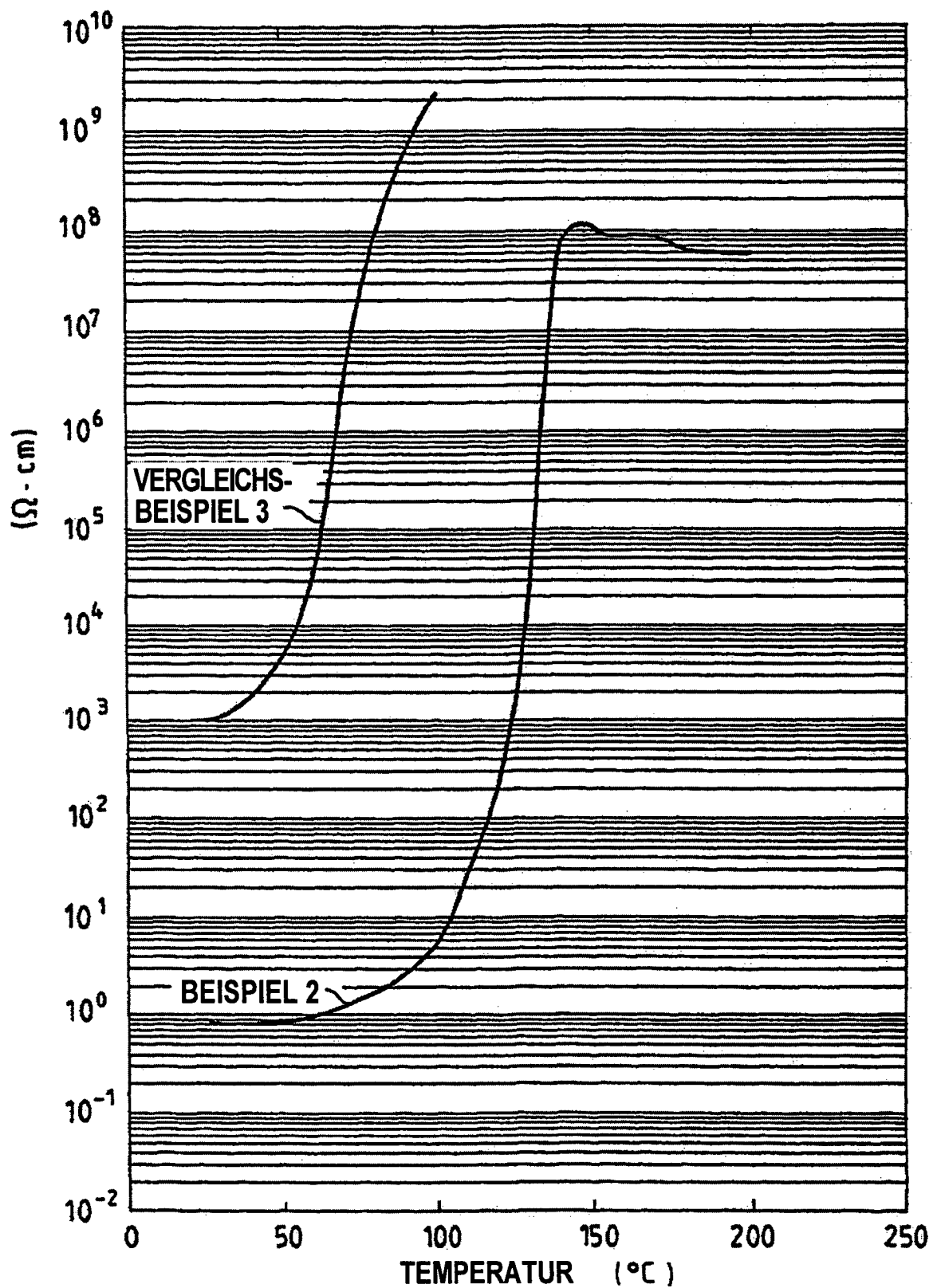


FIG. 10



*FIG. 11*

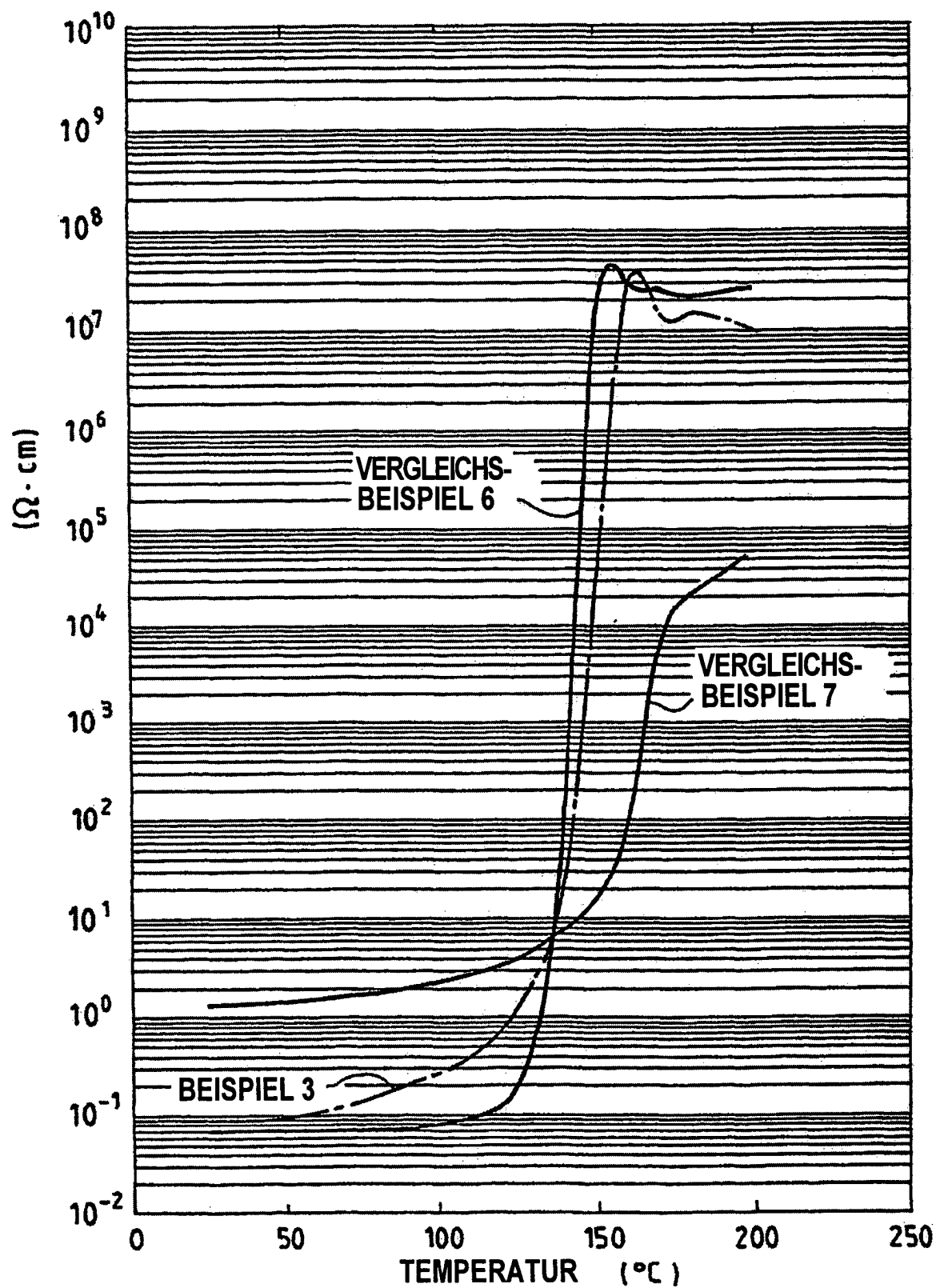
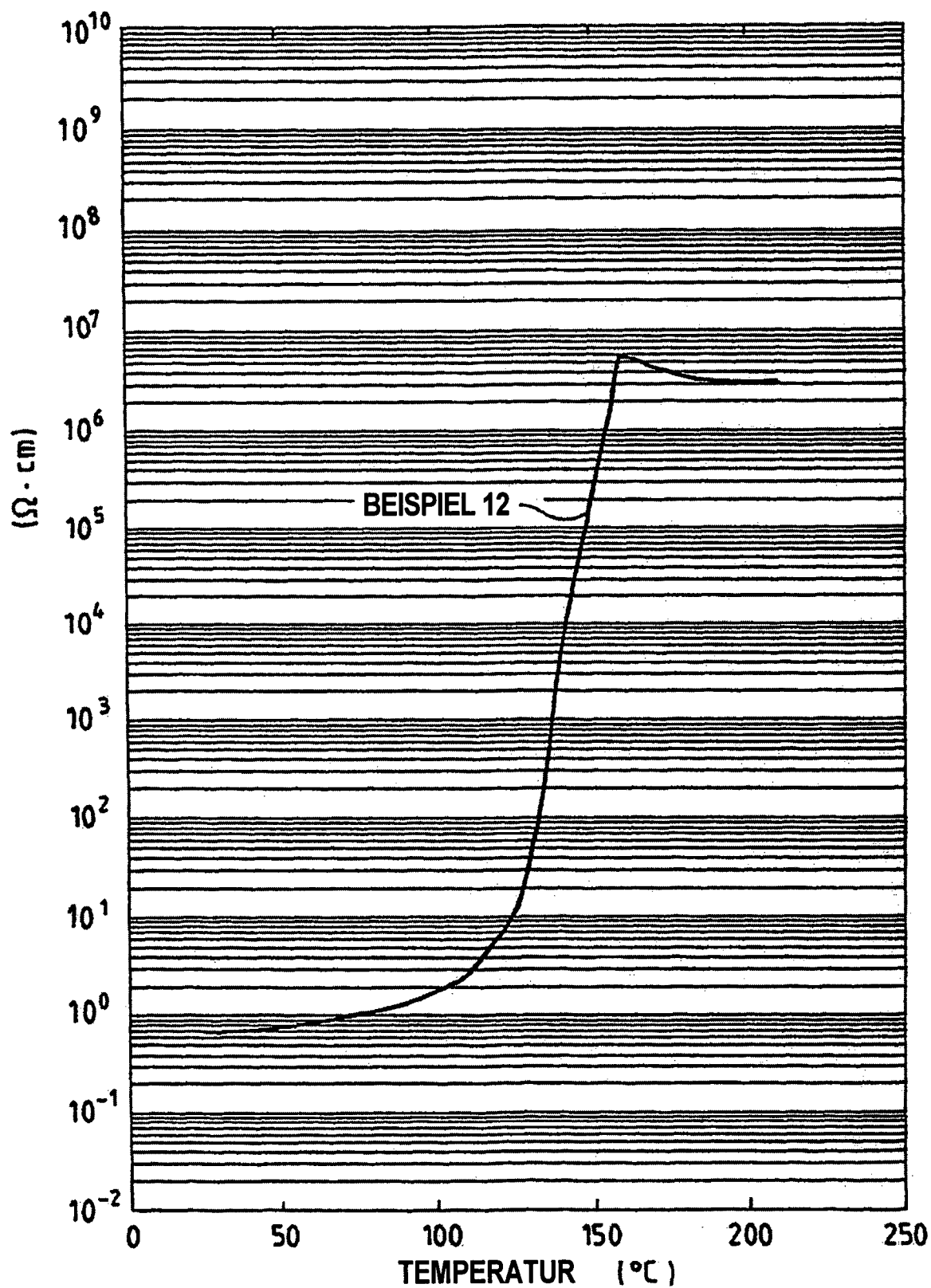


FIG. 12



**FIG. 13**

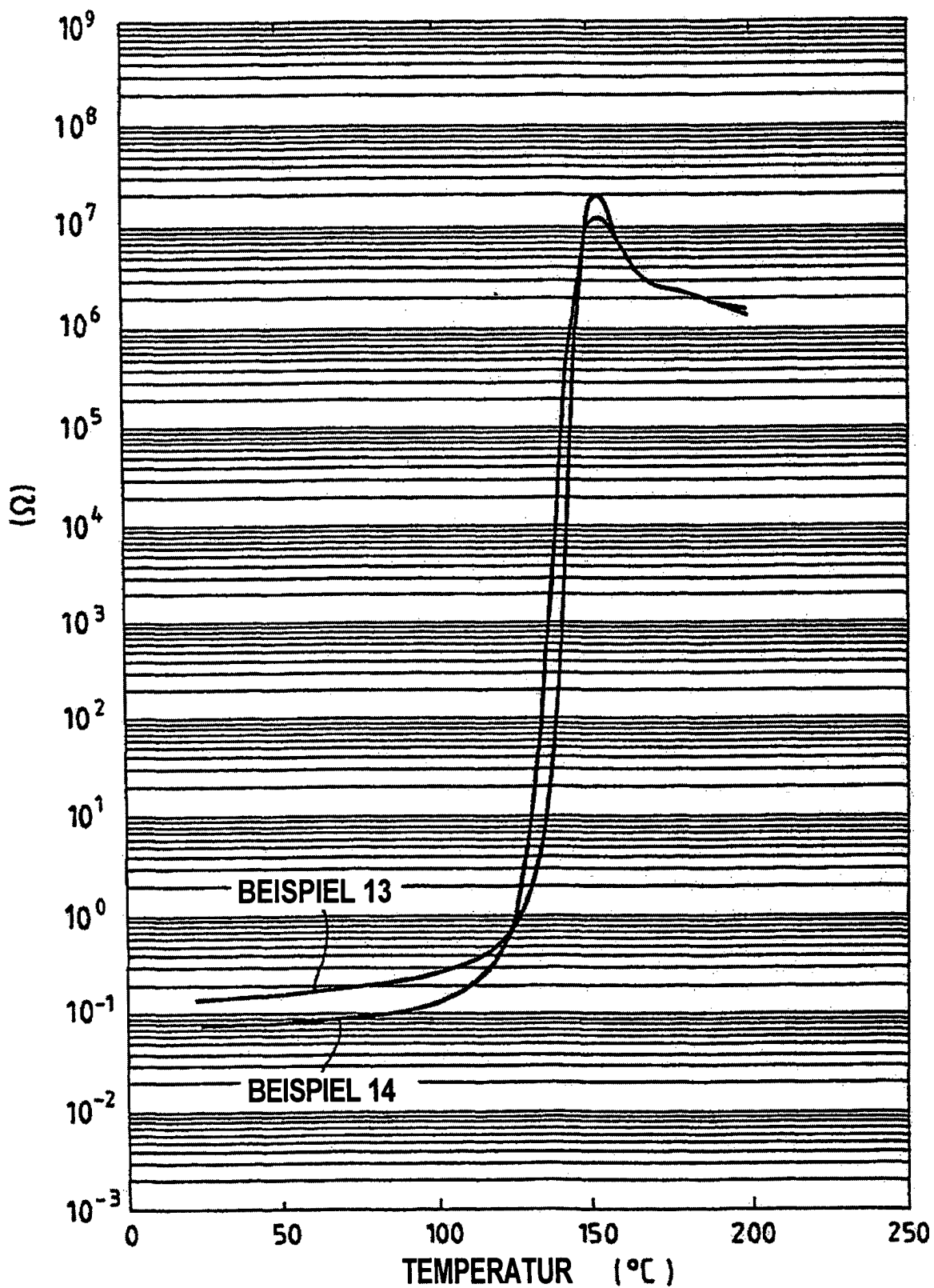


FIG. 14

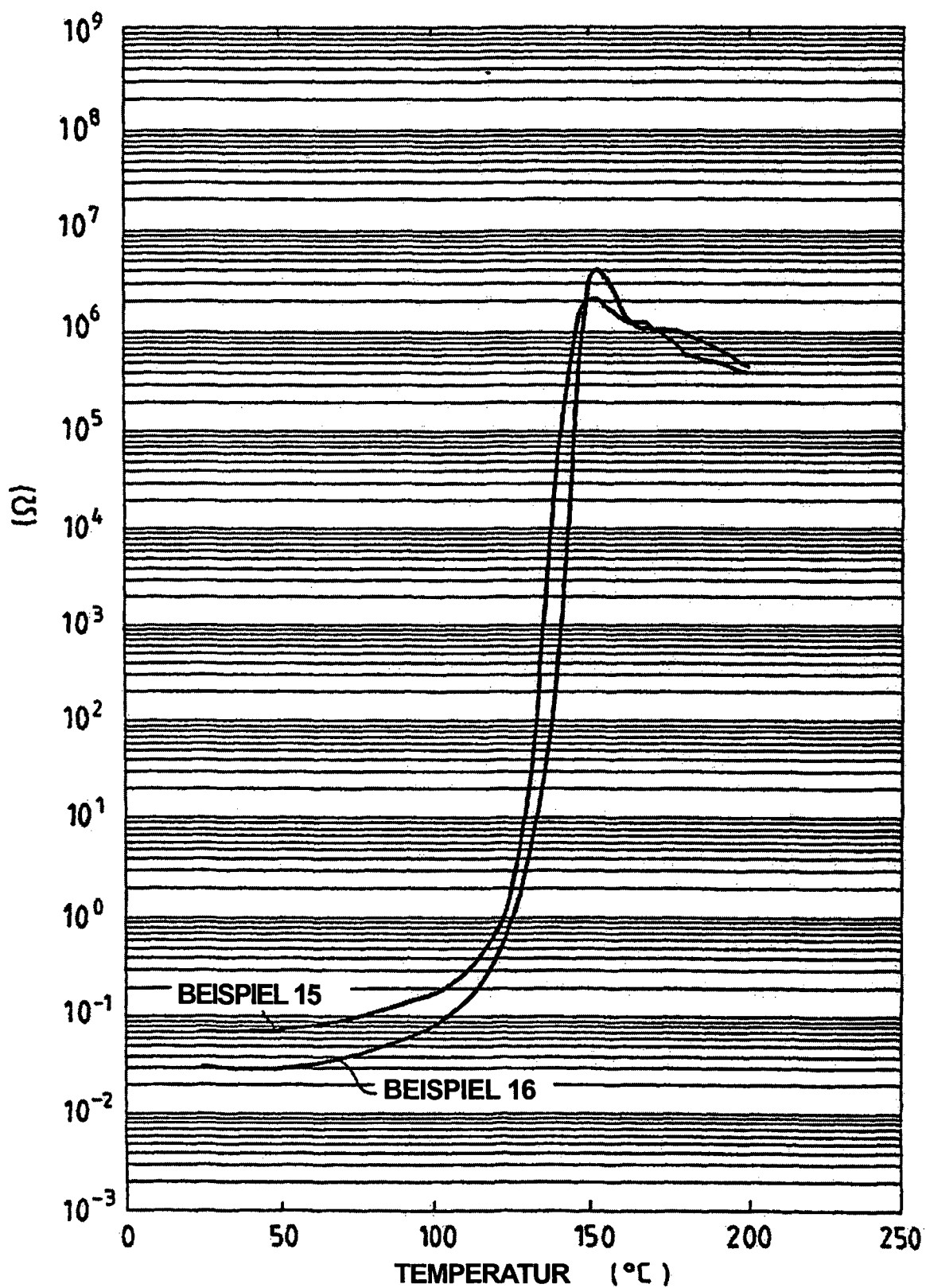
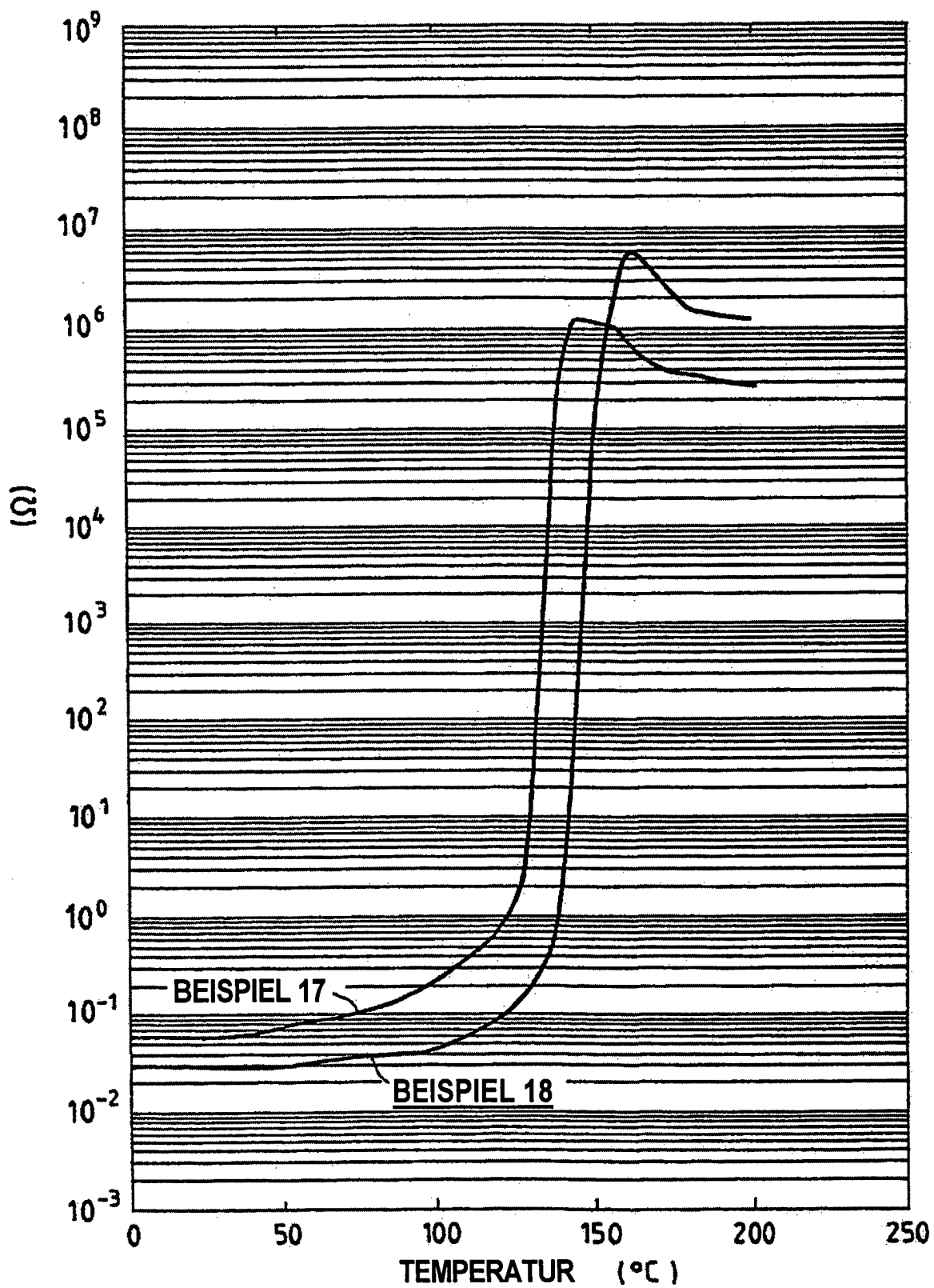
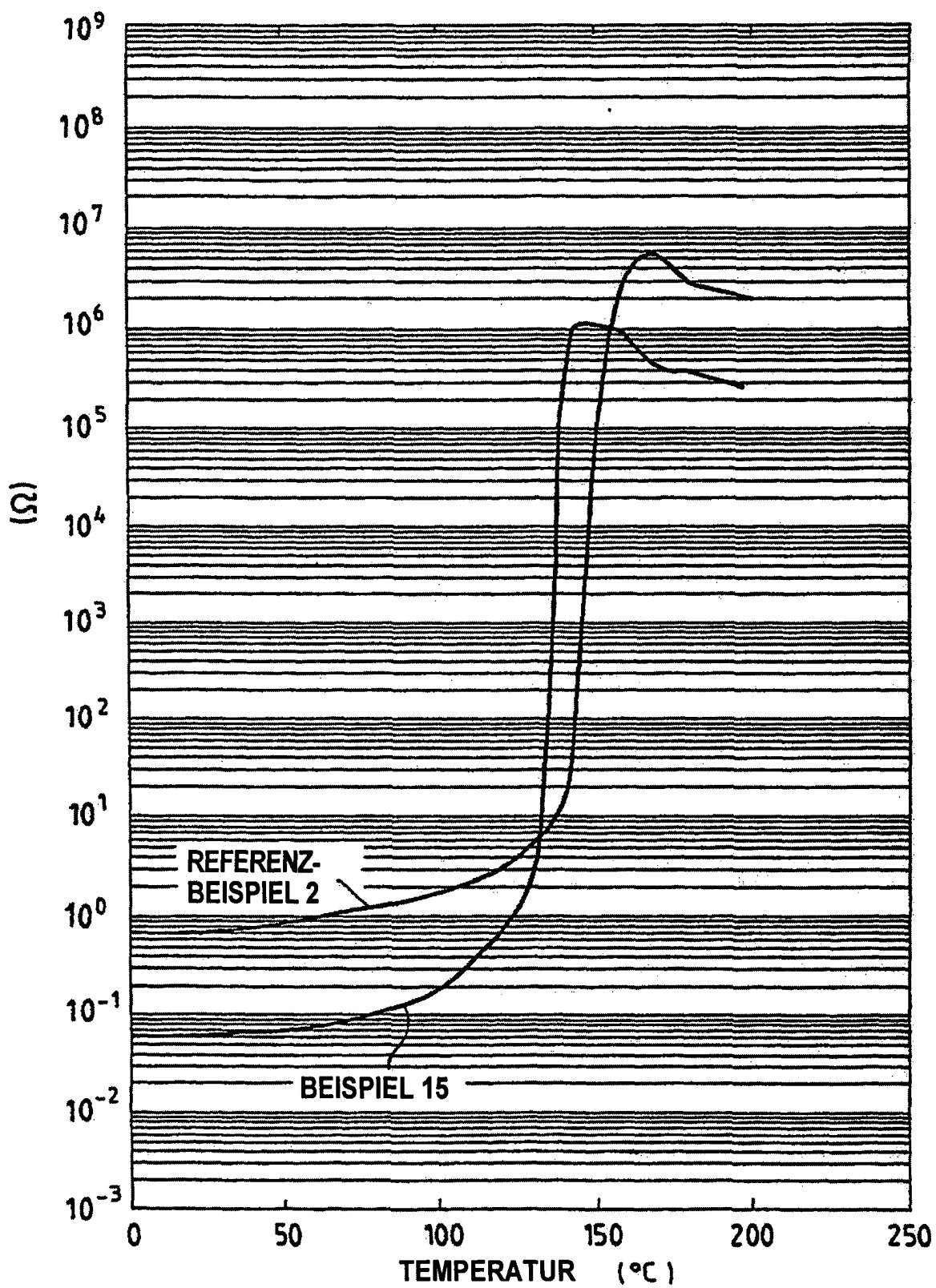


FIG. 15

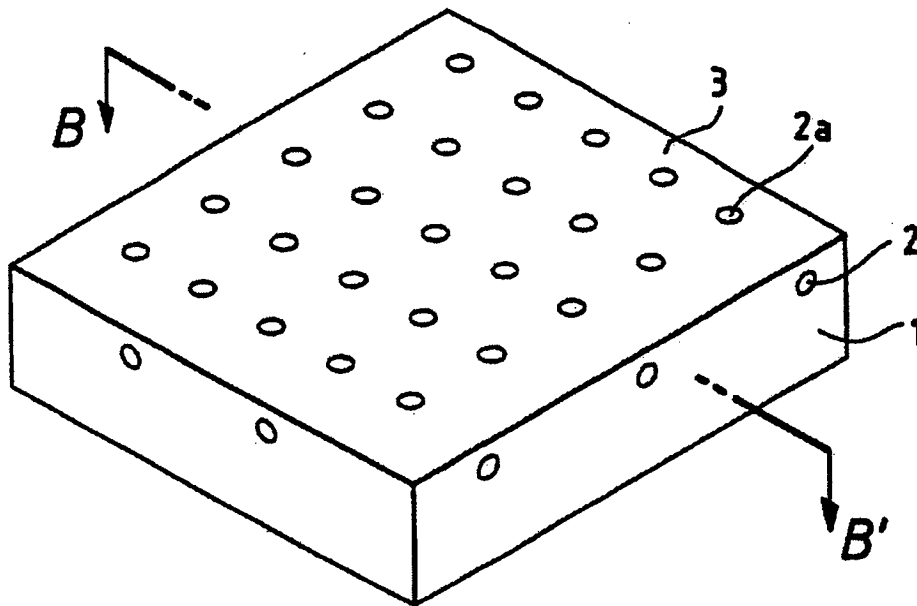




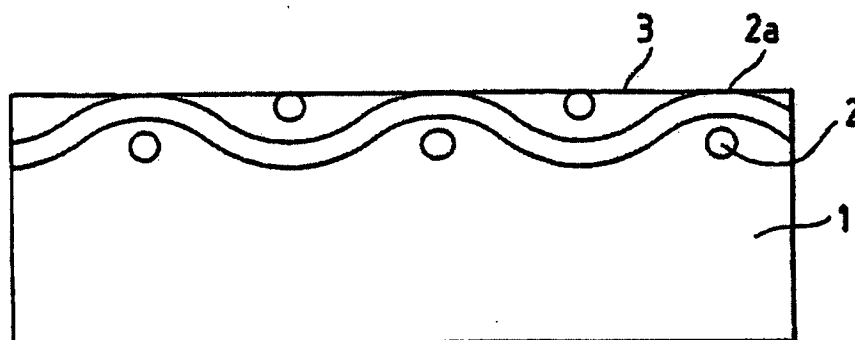
*FIG. 16*



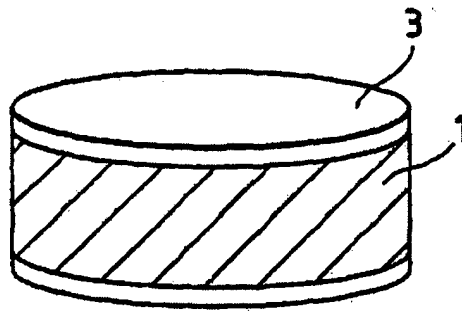
**FIG. 17(a)**  
(Stand der Technik)



**FIG. 17(b)**  
(Stand der Technik)



**FIG. 18(a)**  
(Stand der Technik)



**FIG. 18(b)**  
(Stand der Technik)

