



(11) **EP 1 274 102 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.02.2011 Patentblatt 2011/08

(51) Int Cl.:
H01C 7/112^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01810645.0**

(22) Anmeldetag: **02.07.2001**

(54) **Polymercompound mit nichtlinearer Strom-Spannungs-Kennlinie und Verfahren zur Herstellung eines Polymercompounds**

Polymer compound with non linear current-voltage characteristic and method of making a polymer compound

Composé polymère avec une caractéristique courant-tension non linéaire et procédé de fabrication d'un composé polymère

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.2003 Patentblatt 2003/02

(73) Patentinhaber: **ABB Schweiz AG**
5400 Baden (CH)

(72) Erfinder:

- **Greuter, Felix**
5406 Rütihof (CH)
- **Dirix, Yvo**
8057 Zürich (CH)
- **Kluge-Weiss, Petra**
5405 Dättwil (CH)
- **Kessler, Reto**
8004 Zürich (CH)
- **Schmidt, Walter**
5454 Bellikon (CH)

(74) Vertreter: **ABB Patent Attorneys**
C/o ABB Schweiz AG
Intellectual Property (CH-LC/IP)
Brown Boveri Strasse 6
5400 Baden (CH)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 576 836 WO-A-99/56290
CH-A- 664 231 DE-A- 2 363 172
DE-A- 19 821 239 US-A- 4 981 624
US-A- 5 669 381

- **STRUMPLER R ET AL: "Smart varistor composites" INTELLIGENT MATERIALS AND SYSTEMS. PROCEEDINGS OF TOPICAL SYMPOSIUM VI ON INTELLIGENT MATERIALS AND SYSTEMS OF THE 8TH CIMTEC-WORLD CERAMICS CONGRESS AND FORUM ON NEW MATERIALS, PROCEEDINGS OF TOPICAL SYMPOSIUM IV ON INTELLIGENT MATERIALS AND SYSTEMS, Seiten 15-22, XP001051331 1995, Faenza, Italy, TECHNICA, Italy ISBN: 88-86538-09-X**

EP 1 274 102 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Bei der Erfindung wird ausgegangen von einem Polymercompound nach dem Oberbegriff von Patentanspruch 1 sowie von einem Verfahren zur Herstellung eines Polymercompounds nach dem Oberbegriff von Patentanspruch 14. Der Polymercompound enthält eine Polymermatrix, in die als Füllstoff elektrisch leitende Teilchen, wie Leitfähigkeitsruss und/oder Metallpulver und/oder elektrisch halbleitende Teilchen, wie etwa SiC oder ZnO, eingebettet sind. Dieser Polymercompound weist eine nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie auf, welche vom Füllstoffgehalt und der Dispersion des Füllstoffs beeinflusst wird. Der durch die Strom-Spannungs-Kennlinie bestimmte spezifische Widerstand und andere elektrische Eigenschaften können in Abhängigkeit von der Stärke eines am Polymercompound anliegenden elektrischen Feldes im allgemeinen nur über den Füllstoffgehalt und den Dispersionsgrad beeinflusst werden.

[0002] Der Polymercompound kann mit Vorteil als Basismaterial in spannungsbegrenzenden Widerständen (Varistoren) eingesetzt werden oder als feldsteuerndes Material in energietechnischen Anlagen und Apparaten, wie insbesondere in Kabelendverschlüssen oder in Kabelverbindungs-muffen.

STAND DER TECHNIK

[0003] Ein Polymercompound der eingangs genannten Art und ein Verfahren der eingangs genannten Art sind in einem Aufsatz von R. Strümpfer et al. "Smart Varistor Composites" Proc. of the 8th CIMTEC Ceramic Congress. June 1994 sowie in EP 875 087 B1 und WO 99/56290 A1 beschrieben. Als Füllstoff sind in diesem Polymercompound dotierte und gesinterte Teilchen von Zinkoxid vorgesehen.

[0004] Typische Dotierstoffe sind Metalle, wie sie bei der Herstellung von Metalloxid-Varistoren verwendet werden und typischerweise Bi, Cr, Co, Mn und Sb umfassen. Dotiertes ZnO-Pulver wird bei 800 bis 1300°C gesintert. Durch geeignet bemessene Sintertemperaturen und -zeiten werden erwünschte elektrische Eigenschaften des Füllstoffs erreicht. Nach dem Sintern weist jedes Teilchen eine elektrische Leitfähigkeit auf, welche sich in Abhängigkeit von einem angelegten elektrischen Feld nichtlinear ändert. Jedes Teilchen wirkt daher als kleiner Varistor. Durch die geeignet bemessenen Sinterbedingungen kann das nichtlineare Verhalten des Füllstoffs innerhalb bestimmter Grenzen eingestellt werden. Die nichtlinearen elektrischen Eigenschaften des Polymercompounds können daher während der Herstellung des Compounds nicht nur über den Füllstoffgehalt und den Dispersionsgrad sondern auch über die Sinterbedingungen des Füllstoffs eingestellt werden.

[0005] Ein in EP 0 576 836 A beschriebener strombegrenzender Widerstand besteht aus einer polymeren

Matrix und zwei in die Matrix eingebetteten Füllstoffen, von denen der erste elektrisch leitende Teilchen in Form von Kohlenstoff, Metall oder eines Borids, Silizids, Oxids oder Carbids jeweils in dotierter oder undotierter Form enthält, während der zweite Füllstoff eine dotierte halbleitende Keramik, etwa auf der Basis ZnO, ein Metallgranulat, einen elektrisch leitend gemachten Kunststoff oder Fasern enthält. Polymermatrix und erster Füllstoff bilden ein erstes Widerstandsmaterial mit einem geringeren Kaltwiderstand als ein aus der Polymermatrix und dem zweiten Füllstoff gebildetes zweites Widerstandsmaterial. Das erste und gegebenenfalls auch das zweite Widerstandsmaterial zeichnen sich durch PTC-Verhalten aus und weisen dann beide eine nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie auf.

[0006] DE 23 63 172 A zeigt einen spannungsabhängigen Widerstand, der durch Sintern zweier unterschiedlich dotierter Komponenten mit voneinander stark abweichender elektrischer Leitfähigkeit gefertigt wurde.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0007] Der Erfindung, wie sie in den Patentansprüchen angegeben ist, liegt die Aufgabe zugrunde, einen Polymercompound der eingangs genannten Art zu schaffen, dessen nichtlinearen elektrischen Eigenschaften während des Herstellprozesses in einfacher Weise eingestellt werden können und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polymercompounds anzugeben, mit dem in wirtschaftlicher Weise Polymercompounds mit vorgegebenen nichtlinearen elektrischen Eigenschaften gefertigt werden können.

[0008] Der erfindungsgemäße Polymercompound ist dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff mindestens zwei Füllstoffkomponenten enthält mit voneinander abweichenden nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien, und dass die beiden Füllstoffkomponenten jeweils von einem dotierten, gesinterten Metalloxid mit Korngrenzen enthaltenden Teilchen gebildet sind und sich voneinander unterscheiden durch abweichende Stöchiometrie der Dotierstoffe und/oder durch voneinander abweichende, durch unterschiedliche Sinterbedingungen hervorgerufene Korngrenzenstrukturen.

[0009] Durch Auswahl geeignet bemessener Mengen dieser Füllstoffkomponenten kann so ein Polymercompound mit einer von diesen beiden Kennlinien abweichenden nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinie erreicht werden. Der erfindungsgemäße Polymercompound zeichnet sich daher dadurch aus, dass er trotz genau definierter nichtlinearer elektrischer Eigenschaften mit geringem Aufwand hergestellt werden kann. Aus einem kleinen Basissatz an Füllstoffkomponenten jeweils mit definierter nichtlinearer Strom-Spannungs-Kennlinie können Polymercompounds mit nahezu beliebig ausgebildeten Strom-Spannungs-Kennlinien gefertigt werden.

[0010] Durch die Kombination der beiden Füllstoffkomponenten können dem Polymercompound nicht nur

vorbestimmte elektrische Eigenschaften verliehen werden, es kann dadurch auch dessen Wärmeleitfähigkeit ganz entscheidend beeinflusst werden. Bei der Verwendung von Polymercompounds als Feldsteuermaterial etwa in Kabelgarnituren ist dies besonders wichtig, da wegen dielektrischer Verluste im Polymercompound und wegen elektrischer Verluste im metallischen Leiter die Kabelgarnitur stark erwärmt wird. Die im allgemeinen geringe Wärmeleitfähigkeit des Polymers wird aufgehoben durch geeignet ausgewählte Füllstoffkomponenten, welche neben dem guten elektrischen Verhalten dem Polymercompound auch ausreichend gute Wärmeleitfähigkeit geben.

[0011] Bei Anwendungen des Polymercompounds, bei denen wie bei Überspannungsableitern oder Feldsteuermaterial nichtlineares elektrisches Verhalten im Vordergrund steht, ist es besonders vorteilhaft, wenn die beiden Füllstoffkomponenten jeweils von einem dotierten, gesinterten Metalloxid mit Korngrenzen enthaltenen Teilchen gebildet sind und sich voneinander unterscheiden durch abweichende Stöchiometrie der Dotierstoffe und/oder durch voneinander abweichende, durch unterschiedliche Sinterbedingungen hervorgerufene Korngrenzenstrukturen mit unterschiedlichen Korngrößen. Das Metalloxid ist im allgemeinen Zinkoxid, kann mit Vorteil aber auch Zinndioxid oder Titandioxid sein. Die voneinander abweichenden Strom-Spannungskennlinien können erreicht werden durch unterschiedliche Gewichtsanteile der Dotierstoffe, d.h. durch unterschiedliche Rezepturen der beiden Füllstoffkomponenten oder durch unterschiedlich Bedingungen beim Sintern der Füllstoffkomponenten. Die Sinterbedingungen umfassen vor allem die Sintertemperatur, die Verweildauer, die Gaszusammensetzung der Sinteratmosphäre sowie die Aufheiz- und Abkühlraten. Im allgemeinen kann durch Erhöhen der Sintertemperatur die Leitfähigkeit von mit mehreren Metallen dotiertem pulverförmigem Zinkoxid bei einer vorgegebenen elektrischen Feldstärke erhöht werden.

[0012] Um die Strom-Spannungskennlinie zu verändern, kann der Polymercompound elektrisch leitendes oder elektrisch halbleitendes Material, wie etwa Leitfähigkeitsruss oder Metallpulver, enthalten. Durch dieses Material wird vor allem aber eine bessere Kontaktierung der einzelnen Teilchen der nichtlineares elektrisches Verhalten aufweisenden Füllstoffkomponenten erreicht. Die Energieaufnahme des Polymercompounds wird so wesentlich erhöht. Ein erfindungsgemässes Polymercompound enthaltender Überspannungsableiter zeichnet sich dann durch eine hohe Impulsfestigkeit aus. Um eine ausreichende Wirkung zu erreichen, sollte der Anteil an Zusatzkomponente 0,01 bis 15 Volumenprozent des Polymercompounds betragen.

[0013] Zur Lösung feldsteuernder Aufgaben ist es von besonderem Vorteil, wenn die Zusatzkomponente Teilchen mit einem grossen Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis enthält, wie insbesondere Nanotubes. Wird die Polymermatrix bei der Herstellung des Polymercom-

pounds etwa durch Spritzgiessen in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet, so können wegen des grossen Länge-zu-Durchmesser-Verhältnisses diese Teilchen in Vorzugsrichtung orientiert und so in einfacher Weise ein Polymercompound mit anisotropen elektrische Eigenschaften erreicht werden. Ein solches Material kann mit Vorteil zur Lösung von Feldsteueraufgaben in Kabelverbindungs-muffen oder in Kabelendverschlüssen eingesetzt werden.

[0014] Wird als Füllstoff dotiertes Metalloxid, wie etwa dotiertes Zinkoxid eingesetzt, so weist der Polymercompound eine hohe Dielektrizitätszahl auf. Der erfindungsgemässe Polymercompound kann dann in einfacher Weise ein elektrisches Feld steuern. Ein solche Feldsteuerung kann beispielsweise die Homogenisierung der Verteilung elektrischer Felder energietechnischer Anlagen oder Apparate im Normalbetrieb betreffen. Die feldsteuernde Funktion des erfindungsgemässen Polymers kann dadurch verbessert werden, dass der Füllstoff eine Zusatzkomponente aufweist aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätszahl. Solche Zusatzkomponenten sind beispielsweise BaTiO_3 oder TiO_2 .

[0015] Die Polymermatrix enthält typischerweise ein einzelnes Polymer oder ein Gemisch von Polymeren. Das dielektrische Verhalten des Polymercompounds kann dadurch weiter verbessert werden, wenn das einzelne Polymer oder mindestens eines der Polymere des Gemischs polare Gruppen enthält und/oder ein intrinsisch elektrisch leitfähiges Polymer ist. Ein typisches Polymer mit polaren Gruppen ist zum Beispiel ein Polyamid. Der Anteil an polare Gruppen enthaltendem Polymer und/oder intrinsisch elektrisch leitfähigem Polymer beträgt mit Vorteil 0,01 bis 50 Volumenprozent der Polymermatrix.

[0016] Im Polymercompound kann zusätzlich ein Additiv vorgesehen sein, welches mindestens einen Stabilisator, ein Flammenschutzmittel und/oder ein Verarbeitungshilfsmittel enthält. Der Anteil dieses Additivs kann zwischen 0,01 bis 5 Volumenprozent des Polymercompounds betragen.

[0017] Ein flammgeschützter Polymercompound kann dann besonders wirtschaftlich gefertigt werden, wenn er als Flammenschutzmittel wirkendes Aluminium- und/oder Magnesiumhydroxid enthält. Da aus Gründen des Flammenschutzes die Polymermatrix in vielen Fällen einen vorgegebenen LOI (Limited Oxygen Index)-Wert nicht unterschreiten darf (je kleiner der LOI-Wert, umso leichter kann der Polymercompound brennen), kann durch den Einsatz der preiswert erhältlichen Hydroxide der LOI-Wert in äusserst kostengünstiger Weise erhöht werden.

[0018] Eine gute mechanische Festigkeit weist der Polymercompound dann auf, wenn zusätzlich ein die Haftung zwischen Polymer und Füllstoff erhöhender Haftvermittler vorgesehen ist. Der Anteil an Haftvermittler sollte zwischen 0,01 bis 5 Volumenprozent des Polymercompounds betragen. Der Haftvermittler, welcher vorzugsweise als Silan ausgebildet ist, koppelt die Polymermatrix fest an den Füllstoff an. Rissbildung im Polymer-

compound aufgrund mangelnder Haftung der Polymermatrix am Füllstoff und dadurch eingeleiteter Materialbruch wird so mit grosser Sicherheit vermieden. Zugleich verbessert der Haftvermittler die elektrischen Eigenschaften des erfindungsgemässen Polymercompounds ganz wesentlich. Dies vor allem deswegen, da durch die verbesserte Haftung die Bildung kleiner Hohlräume im Polymercompound vermieden und so das Risiko des Auftretens unerwünschter Teilentladungen bei der Einwirkung eines starken elektrischen Feldes ganz wesentlich reduziert wird. Diese Wirkung ist besonders vorteilhaft bei einem Polymercompound auf der Basis eines elastomeren Polymers, so wie er etwa als Feldsteuerelement für Kabelendverschlüsse oder Kabelverbindungs muffen eingesetzt wird, da dann der Compound stark verformt werden kann, ohne dass unerwünschte Hohlraum- oder Rissbildung auftritt.

[0019] Beim erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung eines Polymercompounds wird der Füllstoff aus einem Basissatz von mindestens zwei Füllstoffkomponenten mit voneinander abweichenden nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien gemischt. Hierbei wird das Mischungsverhältnis der Komponenten derart ausgewählt, dass das Polymercompound die vorbestimmte Kennlinie aufweist. Der Polymercompound kann nun ohne umfangreiche Voruntersuchungen in einfacher und wirtschaftlicher Weise gefertigt werden. Für eine besonders einfache Fertigung empfiehlt es sich, dass das Mischungsverhältnis ausgewählt wird aus einem vorbestimmten Kennlinienfeld von Polymercompounds, von denen zwei jeweils höchstens eine der mindestens zwei Füllstoffkomponenten enthalten und mindestens ein weiterer die mindestens zwei mit einem vorgegebenen Verhältnis gemischten Füllstoffkomponenten.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0020] Anhand von Zeichnungen werden Ausführungsbeispiele der Erfindung erläutert. Hierbei zeigen alle Figuren DC-Strom-Spannungs-Kennlinien von Polymercompounds nach dem Stand der Technik und nach der Erfindung (Kennlinienfelder).

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0021] Nach bekannten, beispielsweise im einleitend genannten Stand der Technik beschriebenen Verfahren wurden Varistorpulver R1, R2, S1 und S2 hergestellt. Die Pulver enthielten als Hauptbestandteil (mehr als 90 Molprozent) gesintertes Zinkoxid, welches mit Zusatzstoffen, vorwiegend Sb, Bi, Co, Mn und Cr, (insgesamt weniger als 10 Molprozent) dotiert war. Das Varistorpulver R1 wies einen kleineren Bismutanteil auf als das Varistorpulver R2. Die Pulver R1 und R2 wurden unter gleichen Sinterbedingungen hergestellt, nämlich durch Sintern bei ca. 1100°C in einem Keramikrohr eines Drehrohrofens. Die Pulver S1 und S2 hatten die gleiche Zusammensetzung, wurden aber bei unterschiedlichen

Sinterbedingungen hergestellt. Das Pulver S1 wurde durch einen kontinuierlichen Sinterprozess in einem Drehrohrofen bei einer maximalen Sintertemperatur von ca. 1070 °C hergestellt, das Pulver S2 in einem Chargenofen bei maximaler Sintertemperatur von ca. 1200 °C und einer Verweilzeit der Chargen im Ofen von ca. 18 Stunden. Durch Sieben, dem gegebenenfalls Mahlen voranging, wurden die Teilchengrößen der Pulver auf Werte eingeschränkt, die typischerweise zwischen 32 und 125 µm lagen.

[0022] Aus den Varistorpulvern wurden Mischungen hergestellt, deren Zusammensetzungen aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich sind:

Füllstoff	Füllstoffkomponente in Gew%			
	R1	R2	S1	S2
R1	100	-	-	-
R82	80	20		
R55	50	50	-	-
R28	20	80	-	-
R2	.-	100	-	-
S1	-	-	100	-
S73	.-	-	70	30
S37	-	-	30	70
S2	-	-	-	100

[0023] In eine als elektrisch isolierendes Rohr ausgebildete Form aus Kunststoff mit einem Innendurchmesser von 1 bis 2 Zentimetern wurde auf einer Höhe von 2 bis 5 Millimeter Füllstoff eingefüllt. Um eine Vergleichsbasis zu haben, wurden stets die gleichen Füllstoffmengen, beispielsweise 50 Vol% des herzustellenden Compounds, eingefüllt. Der Füllstoff wurde unter Vakuum mit Öl, beispielsweise einem Silikon- oder Esteröl, getränkt und so einem Polymercompound vergleichbare Probekörper gebildet. Diese Probekörper wurden oben und unten im vertikal gehaltenen Rohr mit Elektroden kontaktiert und flüssigkeitsdicht abgeschlossen.

[0024] Als Matrixmaterial wurde Öl eingesetzt, da so in besonders einfacher Weise Probekörper gefertigt werden konnten. Anstelle von Öl kann aber auch ein Duromer, ein Elastomer, ein Thermoplast, ein Copolymer, ein thermoplastisches Elastomer oder ein Gel oder eine Mischung mindestens zweier dieser Stoffe verwendet werden.

[0025] An die beiden Elektroden wurde eine variable Gleichspannungsquelle angelegt. Durch Verändern der Höhe der Gleichspannung wurde das im zugeordneten Probekörper wirkende elektrische Feld E [V/mm] eingestellt und der im Probekörper fliessende Strom gemessen. Über die hieraus ermittelte Stromdichte J [A/cm²] wurden so die aus den Figuren 1 und 2 ersichtlichen DC-

Strom-Spannungs-Kennlinien gewonnen.

[0026] Aus Fig.1 ist ersichtlich, dass die durch Mischen der zwei unterschiedliche Stöchiometrie aufweisenden Füllstoffkomponenten R1 und R2 gebildeten Füllstoffe R82, R55 und R28 zu Probekörpern führen, deren DC-Strom-Spannungs-Kennlinien einem Kennlinienfeld angehören, welches von den beiden Kennlinien der mit R1 und R2 gefüllten Probekörper begrenzt ist. Durch Veränderung des Mischungsverhältnisses der beiden Füllstoffkomponenten wurden so in einfacher Weise Probekörper mit Kennlinien erreicht, die zwischen den beiden Grenz-Kennlinien liegen.

[0027] Entsprechend ist aus Fig.3 ersichtlich, dass die durch Mischen der zwei bei unterschiedlichen Sinterbedingungen erzeugten Füllstoffkomponenten S1 und S2 gebildeten Füllstoffe S73 und S37 zu Probekörpern führen, deren DC-Strom-Spannungs-Kennlinien einem Kennlinienfeld angehören, welches von den beiden Kennlinien der mit S1 und S2 gefüllten Probekörpern begrenzt ist. Durch Veränderung des Mischungsverhältnisses der beiden Füllstoffkomponenten wurden auch mit diesen Füllstoffen in einfacher Weise Probekörper mit Kennlinien erreicht, die zwischen den beiden Grenz-Kennlinien liegen.

[0028] Soll nun ein Polymercompound mit einer vorgegebenen Kennlinie hergestellt werden, so kann aus einem in entsprechender Weise für Polymercompounds ermittelten Kennlinienfeld das Mischungsverhältnis bestimmt werden. Durch Mischen der Füllstoffkomponenten gemäss diesem Mischungsverhältnis wird der Füllstoff erstellt und der gewünschte Polymercompound durch Mischen des Füllstoffs mit Polymer, beispielsweise Silikon, gefertigt.

[0029] Entsprechendes gilt auch für Polymercompounds mit Füllstoffen, welche durch Mischen der Füllstoffkomponenten R1 oder R2 und S1 oder S2 oder durch Mischen von drei oder vier dieser Füllstoffkomponenten erreicht werden.

[0030] Die Füllstoffkomponenten müssen nicht notwendigerweise von ZnO-Pulver gebildet sein. Sie können auch ein anderes pulverförmiges Material mit nicht-linearer Strom-Spannungs-Kennlinie, wie etwa dotiertes Siliciumcarbid, Zinndioxid oder Titandioxid, enthalten.

[0031] Durch geeignete Zugabe von elektrisch leitendem oder elektrisch halbleitendem Material, beispielsweise Si, kann die elektrische Leitfähigkeit des Polymercompounds im Bereich kleiner elektrischer Feldstärken um mehrere Grössenordnungen erhöht werden, und so ein Polymer mit einer flach verlaufenden DC-Strom-Spannungs-Kennlinie erreicht werden.

Patentansprüche

1. Polymercompound für einen spannungsabhängigen Widerstand oder zur Verwendung als feldstuerndes Material in energietechnischen Anlagen und Apparaten aus einer Polymermatrix und einem in die

Matrix eingebetteten Füllstoff auf der Basis eines dotierten, gesinterten Metalloxids mit einer nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinie, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Füllstoff mindestens zwei Füllstoffkomponenten enthält mit voneinander abweichenden nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien, und dass die beiden Füllstoffkomponenten jeweils von einem dotierten, gesinterten Metalloxid mit Korngrenzen enthaltenden Teilchen gebildet sind und sich voneinander unterscheiden durch abweichende Stöchiometrie der Dotierstoffe und/oder durch voneinander abweichende, durch unterschiedliche Sinterbedingungen hervorgerufene Korngrenzenstrukturen

2. Polymercompound nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polymercompound zusätzlich elektrisch leitendes oder elektrisch halbleitendes Material enthält.

3. Polymercompound nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrisch leitende oder elektrisch halbleitende Material Teilchen mit einem grossen Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis enthält, wie insbesondere Nanotubes.

4. Polymercompound nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Füllstoff eine Zusatzkomponente aufweist aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätszahl.

5. Polymercompound nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polymercompound zusätzlich ein Additiv enthält, welches mindestens einen Stabilisator, ein Flammschutzmittel und/oder ein Verarbeitungshilfsmittel enthält.

6. Polymercompound nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Additiv 0,01 bis 5 Volumenprozent des Polymercompounds beträgt.

7. Polymercompound nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polymercompound zusätzlich als Flammschutzmittel wirkendes Aluminium- und/oder Magnesiumhydroxid enthält.

8. Polymercompound nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polymercompound zusätzlich einen die Haftung zwischen Polymer und Füllstoff erhöhenden Haftvermittler enthält.

9. Polymercompound nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Haftvermittler 0,01 bis 5 Volumenprozent des Polymercompounds beträgt.

10. Polymercompound nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymermatrix ein einzelnes Polymer oder ein Gemisch von Polymeren enthält.
11. Polymercompound nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das einzelne Polymer oder mindestens eines der Polymere des Gemischs polare Gruppen enthält und/oder ein intrinsisch elektrisch leitfähiges Polymer list.
12. Polymercompound nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an polare Gruppen enthaltendem Polymer und/oder intrinsisch elektrisch leitfähigem Polymer 0,01 bis 50 Volumenprozent der Polymermatrix beträgt.
13. Verfahren zur Herstellung eines Polymercompounds mit einer vorbestimmten nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinie durch Mischen eines Polymers und eines Füllstoffs mit einer nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinie, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus einem Basissatz von mindestens zwei Füllstoffkomponenten mit voneinander abweichenden nichtlinearen Strom-Spannungs-Kennlinien der Füllstoff gemischt wird, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten derart gewählt wird, dass das Polymercompound die vorbestimmte Kennlinie aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mischungsverhältnis gewählt wird aus einem vorbestimmten Kennlinienfeld von mindestens drei Polymercompounds, von denen zwei jeweils höchstens eine der mindestens zwei Füllstoffkomponenten enthalten und ein dritter die mindestens zwei mit einem vorgegebenen Verhältnis gemischten Füllstoffkomponenten
2. Polymer compound according to Claim 1, **characterized in that** the polymer compound additionally contains electrically conducting or electrically semiconducting material.
3. Polymer compound according to Claim 2, **characterized in that** the electrically conducting or electrically semiconducting material contains particles with a large length-to-diameter ratio, such as in particular nanotubes.
4. Polymer compound according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the filler has an additional component comprising a material with a high relative permittivity.
5. Polymer compound according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the polymer compound additionally contains an additive which contains at least one stabilizer, one flame retardant and/or one processing aid.
6. Polymer compound according to Claim 5, **characterized in that** the proportion of additive amounts to 0.01 to 5 percent by volume of Polymer compound.
7. Polymer compound according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the polymer compound additionally contains aluminum hydroxide and/or magnesium hydroxide, acting as a flame retardant.
8. Polymer compound according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the polymer compound additionally contains a coupling agent, increasing the adhesion between Polymer and the filler.
9. Polymer compound according to Claim 8, **characterized in that** the proportion of coupling agent amounts to 0.01 to 5 percent by volume of Polymer compound.

Claims

1. Polymer compound for a voltage-dependent resistor or for use as a field-controlling material in power engineering installations and apparatuses, comprising a polymer matrix and a filler based on a doped, sintered metal oxide and having a nonlinear current-voltage characteristic embedded in the matrix, **characterized in that** the filler contains at least two filler components with nonlinear current-voltage characteristics deviating from one another, and **in that** the two filler components are formed in each case by particles containing a doped, sintered metal oxide with grain boundaries and differ from one another by deviating stoichiometry of the dopants and/or by grain boundary structures deviating from one another, caused by different sintering conditions.
10. Polymer compound according to one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the polymer matrix contains a single polymer or a mixture of polymers.
11. Polymer compound according to Claim 10, **characterized in that** the single polymer or at least one of the polymers of the mixture contains polar groups and/or is an intrinsically electrically conductive polymer.
12. Polymer compound according to Claim 11, **characterized in that** the proportion of polymer containing polar groups and/or intrinsically electrically conductive polymer amounts to 0.01 to 50 percent by volume of Polymer matrix.
13. Process for preparing a polymer compound with a

predetermined nonlinear current-voltage characteristic by mixing a polymer and a filler with a nonlinear current-voltage characteristic, **characterized in that** the filler is mixed from a basic set of at least two filler components with nonlinear current-voltage characteristics deviating from one another, the mixing ratio of the components being selected such that Polymer compound has the predetermined characteristic.

14. Process according to Claim 13, **characterized in that** the mixing ratio is chosen from a predetermined family of characteristics of at least three polymer compounds, of which two in each case contain at most one of the at least two filler components and a third one contains the at least two filler components mixed with a prescribed ratio.

Revendications

1. Composé polymère pour une résistance dépendante de la tension ou pour une utilisation en tant que matériau contrôlant le champ dans des installations et des appareils énergétiques, constitué d'une matrice polymère et d'une charge incorporée dans la matrice à base d'un oxyde métallique fritté dopé ayant une caractéristique courant-tension non linéaire, **caractérisé en ce que** la charge contient au moins deux composants de charge ayant des caractéristiques courant-tension non linéaires différentes l'une de l'autre, et **en ce que** les deux composants de charge sont chacun formés par un oxyde métallique fritté dopé qui comprend des particules contenant des joints de grain et diffèrent l'un de l'autre par une stoechiométrie différente des dopants et/ou par des structures de joints de grain différentes l'une de l'autre, causées par des conditions de frittage différentes.
2. Composé polymère selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composé polymère contient également un matériau conducteur électrique ou semi-conducteur électrique.
3. Composé polymère selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le matériau conducteur électrique ou semi-conducteur électrique contient des particules ayant un grand rapport longueur sur diamètre, telles que notamment des nanotubes.
4. Composé polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la charge comprend un composant supplémentaire en un matériau ayant une constante diélectrique élevée.
5. Composé polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le composé polymère contient également un additif qui contient au moins un stabilisateur, un agent ignifuge et/ou un adjuvant d'usinage.
- 5 6. Composé polymère selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la proportion d'additif est de 0,01 à 5 pourcent en volume du composé polymère.
7. Composé polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le composé polymère contient également de l'hydroxyde d'aluminium et/ou de magnésium agissant en tant qu'agent ignifuge.
- 10 8. Composé polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le composé polymère contient également un promoteur d'adhésion qui augmente l'adhésion entre le polymère et la charge.
- 15 9. Composé polymère selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la proportion de promoteur d'adhésion est de 0,01 à 5 pourcent en volume du composé polymère.
- 20 10. Composé polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la matrice polymère contient un polymère individuel ou un mélange de polymères.
- 25 11. Composé polymère selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le polymère individuel ou au moins un des polymères du mélange contient des groupes polaires et/ou est un polymère intrinsèquement conducteur électrique.
- 30 12. Composé polymère selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la proportion de polymère contenant des groupes polaires et/ou de polymère intrinsèquement conducteur électrique est de 0,01 à 50 pourcent en volume de la matrice polymère.
- 35 13. Procédé de fabrication d'un composé polymère ayant une caractéristique courant-tension non linéaire prédéterminée par mélange d'un polymère et d'une charge ayant une caractéristique courant-tension non linéaire, **caractérisé en ce que** la charge est mélangée à partir d'un ensemble de base d'au moins deux composants de charge ayant des caractéristiques courant-tension non linéaires différentes l'une de l'autre, le rapport de mélange des composants étant choisis de manière à ce que le composé polymère présente la caractéristique prédéterminée.
- 40 14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le rapport de mélange est choisi dans un groupe de caractéristiques prédéterminées d'au
- 45
- 50
- 55

moins trois composés polymères, dont deux contiennent chacun au plus un des deux composants de charge ou plus et un troisième les deux composants de charge ou plus mélangés en un rapport prédéterminé.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

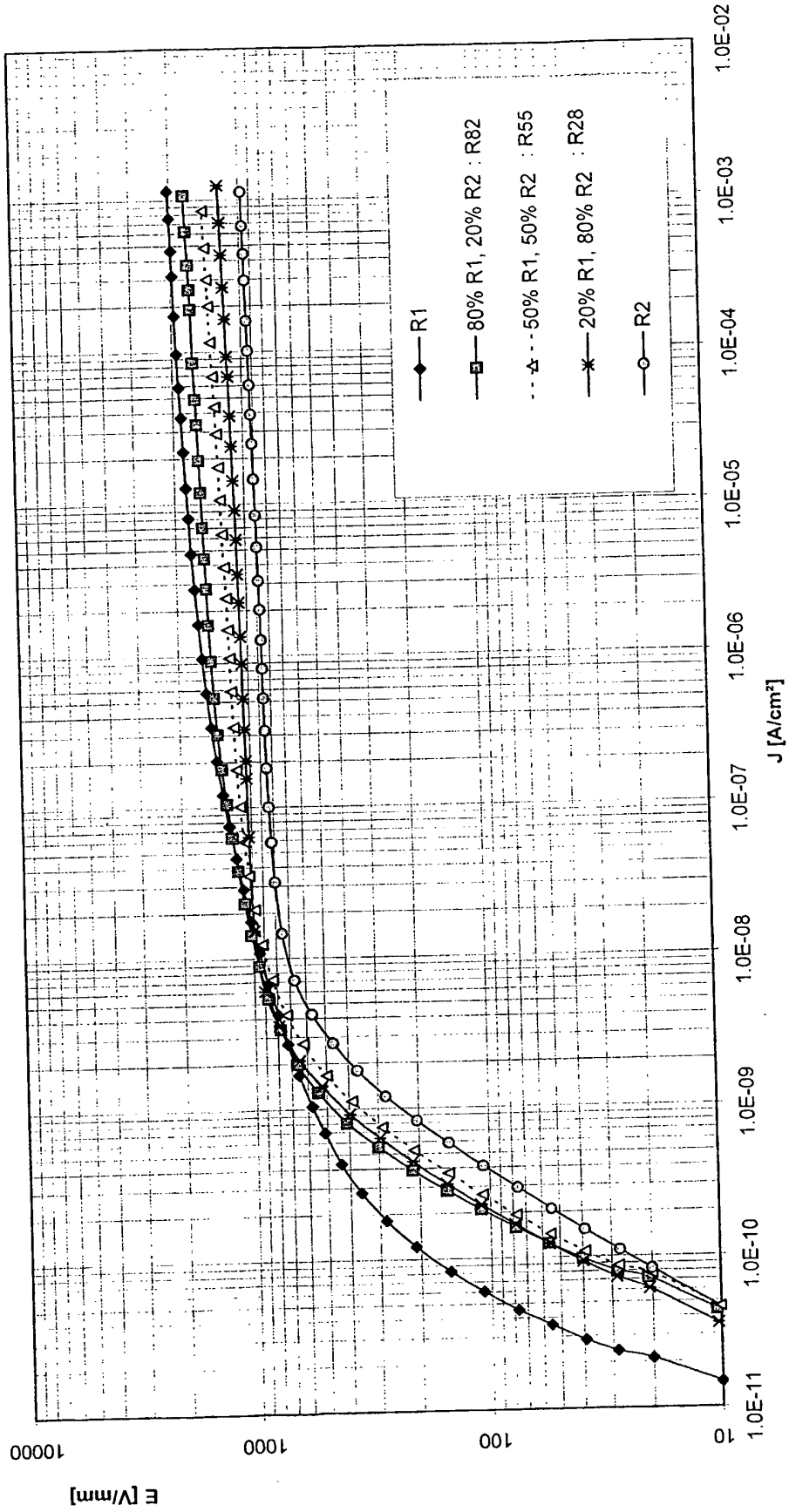


Fig.1

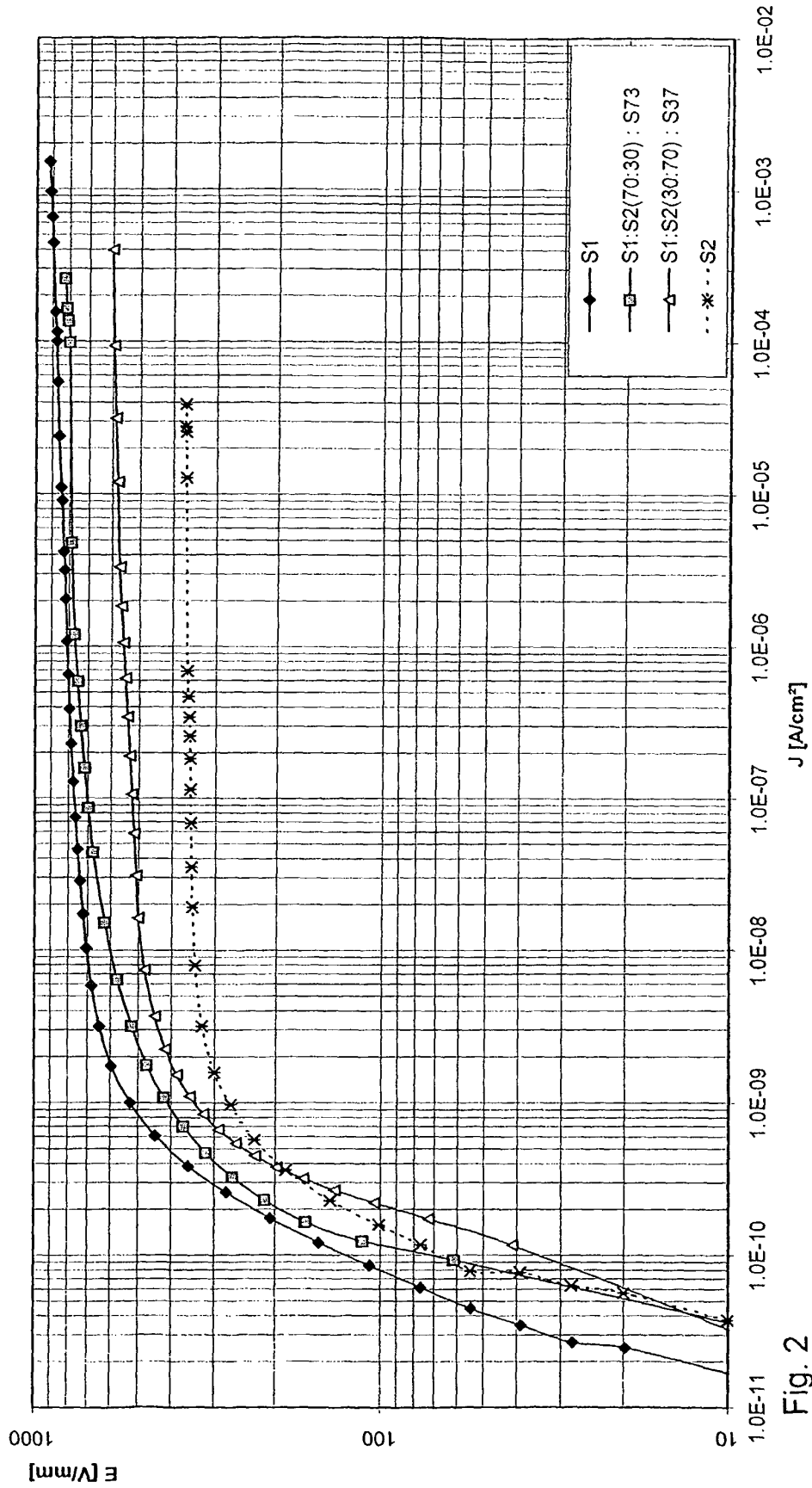


Fig. 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 875087 B1 [0003]
- WO 9956290 A1 [0003]
- EP 0576836 A [0005]
- DE 2363172 A [0006]