



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03147767.4

[43] 公开日 2004 年 4 月 7 日

[11] 公开号 CN 1487533A

[22] 申请日 2003.6.24 [21] 申请号 03147767.4

[30] 优先权

[32] 2002.6.24 [33] JP [31] 2002-182695

[32] 2003.6.6 [33] JP [31] 2003-162544

[71] 申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 仁平义人 平野德明 户坂久直

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

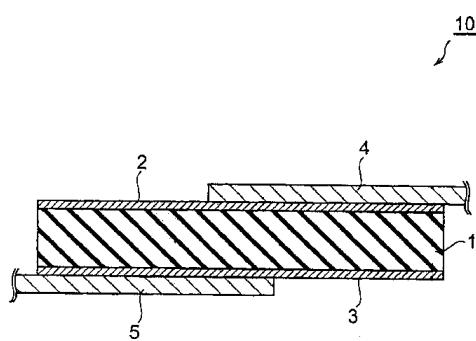
代理人 龙淳

权利要求书 7 页 说明书 24 页 附图 5 页

[54] 发明名称 PTC 热敏电阻部件和 PTC 热敏电阻
及其制造方法

[57] 摘要

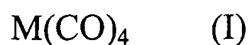
本发明提供一种具有配置成互相对置状态的 1 对电极——电极(2)和电极(3)，和配置在具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的所述 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件(1)的 PTC 热敏电阻(10)。热敏电阻部件的特征在于，至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒，通过调节热塑性树脂的含量和导电颗粒的含量，以及调节热塑性树脂和导电颗粒的分散状态，使其在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。



1. 一种 PTC 热敏电阻部件，具有配置成互相对置状态的 1 对电极，且配置于具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的所述 1 对电极之间，其特征在于，

5 至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒，通过调节所述的热塑性树脂的含量和所述的导电颗粒的含量以及调节所述的热塑性树脂和所述的导电颗粒的分散状态，使施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

10 2. 如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述导电颗粒通过下述式(I)所示的化合物的分解反应而得到，



式(I)中，M 表示选自 Ni、Fe 及 Cu 中的至少一种元素。

15 3. 如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述导电颗粒是以镍为主要成分的颗粒。

4. 如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述导电颗粒为丝状颗粒。

20 5. 如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，含有比表面积为 $0.8 \sim 2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，且表观密度为 $0.25 \sim 0.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的颗粒，作为所述导电颗粒。

25 6. 如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述热塑性树脂由熔点为 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ 的结晶性聚合物构成。

30 7. 如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，还含有低分子有机化合物，所述低分子有机化合物的重均分子量为 100~2,000，所述热塑性树脂的熔点比所述低分子有机化合物的熔点高。

8. 如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于：所述热塑性树脂的重均分子量为 10,000~5,000,000。

9. 一种 PTC 热敏电阻部件，具有配置成互相对置状态的 1 对电极，
5 配置于具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的所述 1 对电极之间，其
特征在于，

至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒，通过调节所述
热塑性树脂的含量和所述导电颗粒的含量以及调节所述热塑性树脂和
所述导电颗粒的分散状态，使被粉碎的粉碎物在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$
10 的磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

10. 如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述
导电颗粒通过下述式(I)所表示的化合物的分解反应而得到，



15 式(I)中，M 表示选自 Ni、Fe 及 Cu 中的至少一种元素。

11. 如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述
导电颗粒是以镍为主要成分的颗粒。

20 12. 如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述
导电颗粒为丝状颗粒。

25 13. 如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，含有
比表面积为 $0.8 \sim 2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，且表观密度为 $0.25 \sim 0.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的颗粒。
作为所述导电颗粒。

14. 如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述
的热塑性树脂由熔点为 70~200℃的结晶性聚合物构成。

30 15. 如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，还含
有低分子有机化合物，所述低分子有机化合物的重均分子量为 100~
2,000，所述热塑性树脂的熔点比所述低分子有机化合物的熔点高。

16. 如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件，其特征在于，所述热塑性树脂的重均分子量为 10,000~5,000,000。

17. 一种 PTC 热敏电阻，其特征在于，至少具有配置成互相对置状态的 1 对电极和配置在所述 1 对电极之间并具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件；

所述 PTC 热敏电阻部件为如权利要求 1 所述的 PTC 热敏电阻部件。

18. 一种 PTC 热敏电阻，其特征在于，至少具有配置成互相对置状态的 1 对电极和配置在所述 1 对电极之间并具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件；

所述 PTC 热敏电阻部件为如权利要求 9 所述的 PTC 热敏电阻部件。

15

19. 一种 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，用于制造具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置在具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的所述 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件，包括：

调制至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒的混炼物的混炼物调制工序；

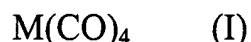
使所述混炼物成型以得到多个片状成型体的成型工序；

对多个成型体在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值分别进行测定的磁化值测定工序；和

由所述多个成型体中，选择满足所述磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件的成型体，排除不满足所述条件的成型体的选择工序。

20. 如权利要求 19 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒通过下述式(I)所示的化合物的分解反应而得到，

30



式(I)中，M 表示选自 Ni、Fe 及 Cu 中的至少一种元素。

21. 如权利要求 19 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒是以镍为主要成分的颗粒。

5 22. 如权利要求 19 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒为丝状颗粒。

23. 如权利要求 19 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，含有比表面积为 $0.8\sim2.5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，且表观密度为 $0.25\sim0.40\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的颗粒，作为所述导电颗粒。

10

24. 如权利要求 19 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述热塑性树脂由熔点为 $70\sim200^\circ\text{C}$ 的结晶性聚合物构成。

15

25. 如权利要求 19 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，还含有低分子有机化合物，所述低分子有机化合物的重均分子量为 $100\sim2,000$ ，所述热塑性树脂的熔点比所述低分子有机化合物的熔点高。

20

26. 如权利要求 19 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述热塑性树脂的重均分子量为 $10,000\sim5,000,000$ 。

27. 一种 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，用于制造具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置在具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的所述 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件，包括：

25

调制至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒的混炼物的混炼物调制工序；

使所述混炼物成型以得到多个片状成型体的成型工序；

在所述多个成型体中，以同样的所述混炼物和在同样成型条件下形成的成型体作为属于同一组的成型体，进行分组，将所述多个成型体分成 1 个以上的组的分组工序；

30

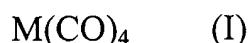
在所述的一个以上的组中，从属于同一组的所述成型体中任意选择至少一个，然后，对所选择的一个以上的所述成型体进行粉碎，逐

组得到所述每组所述成型体的粉碎物的粉碎工序；

对每组所得到的所述粉碎物在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值分别进行测定的磁化值测定工序；和

由所述粉碎物中选择属于满足所述磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件的所述组的所述成型体，排除属于不满足所述条件的所述组的所述成型体的选择工序。

28. 如权利要求 27 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒通过下述式(I)所表示的化合物的分解反应而得到.



式(I)中，M 表示选自 Ni、Fe 及 Cu 中的至少一种元素。

29. 如权利要求 27 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒是以镍为主要成分的颗粒。

30. 如权利要求 27 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒为丝状颗粒。

31. 如权利要求 27 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，含有比表面积为 $0.8 \sim 2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，且表观密度为 $0.25 \sim 0.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的颗粒，作为所述导电颗粒。

32. 如权利要求 27 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述热塑性树脂由熔点为 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ 的结晶性聚合物构成。

33. 如权利要求 27 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，还含有低分子有机化合物，所述低分子有机化合物的重均分子量为 $100 \sim 2,000$ ，所述热塑性树脂的熔点比所述低分子有机化合物的熔点高。

34. 如权利要求 27 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述热塑性树脂的重均分子量为 $10,000 \sim 5,000,000$ 。

35. 一种 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，用于制造具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置在具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的所述 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件，包括：

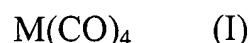
5 调制至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒的混炼物的混炼物调制工序；和

使所述混炼物成型以得到多个片状成型体的成型工序；

通过调节所述混炼物调制工序的混炼条件和所述成型工序的成型条件，使其满足所述多个成型体在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件。

10

36. 如权利要求 35 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒通过下述式(I)所示的化合物的分解反应而得到，



式(I)中，M 表示选自 Ni、Fe 及 Cu 的至少一种元素。

15

37. 如权利要求 35 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒为以镍为主要成分的颗粒。

20

38. 如权利要求 35 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述导电颗粒为丝状颗粒。

- 39. 如权利要求 35 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，含有比表面积为 $0.8 \sim 2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，且表观密度为 $0.25 \sim 0.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的颗粒，作为所述导电颗粒。

25

40. 如权利要求 35 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述热塑性树脂由熔点为 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ 的结晶性聚合物构成。

30

41. 如权利要求 35 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，还含有低分子有机化合物，所述低分子有机化合物的重均分子量为 $100 \sim 2,000$ ，所述热塑性树脂的熔点比所述低分子有机化合物的熔点高。

42. 如权利要求 35 所述的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，其特征在于，所述热塑性树脂的重均分子量为 10,000~5,000,000。

43. 一种 PTC 热敏电阻的制造方法，其特征在于，至少具有配置成互相对置状态的 1 对电极和配置在所述 1 对电极之间且具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件；包括：

用权利要求 19 所述的方法形成所述 PTC 热敏电阻部件的部件形成工序；和

在所述 1 对电极之间配置 PTC 热敏电阻部件，将所述 1 对电极和所述 PTC 热敏电阻部件进行电连接的工序。

44. 一种 PTC 热敏电阻的制造方法，其特征在于，至少具有配置成互相对置状态的 1 对电极和配置在所述 1 对电极之间的并具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件，包括：

用权利要求 27 所述的方法形成所述 PTC 热敏电阻部件的部件形成工序；和

在所述 1 对电极之间配置 PTC 热敏电阻部件，将所述 1 对电极和所述 PTC 热敏电阻部件进行电连接的工序。

45. 一种 PTC 热敏电阻的制造方法，其特征在于，至少具有配置成互相对置状态的 1 对电极和配置在所述 1 对电极之间的且具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件，包括：

用权利要求 35 所述的方法形成所述 PTC 热敏电阻部件的部件形成工序；和

在所述 1 对电极之间配置 PTC 热敏电阻部件，将所述 1 对电极和所述 PTC 热敏电阻部件进行电连接的工序。

PTC 热敏电阻部件和 PTC 热敏电阻及其制造方法

技术领域

5 本发明涉及一种 PTC(Positive Temperature Coefficient)热敏电阻。更详细地，本发明特别涉及一种具有配置在一对电极之间的热敏电阻部件的、且该热敏电阻部件为由热塑性树脂、低分子有机化合物以及导电颗粒的成型体构成的 PTC 热敏电阻。本发明的 PTC 热敏电阻可适用于温度传感器及过电流保护元件(例如锂电池的过电保护元件)。

10

背景技术

15 PTC(positive temperature coefficient)热敏电阻的结构中至少具有一对配置成互相对置状态的电极和配置在这对电极之间的热敏电阻部件。而且，上述热敏电阻部件的阻抗值在一定的温度范围内，具有随着温度上升其阻抗值急剧增大的“正阻抗-温度”特性。

利用上述的特性，PTC 热敏电阻，可作为例如自控型发热体、温度传感器、限流元件、过电流保护元件等而用于电子仪器的电路保护。从用于上述用途的观点来看，要求该 PTC 热敏电阻在非工作时的室温阻抗值低、非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率大，反复工作时的阻抗值的变化量(使用初期的阻抗值与反复工作后的阻抗值的差)小、断路特性优异、以及元件的发热温度低、并且可谋求小型化、轻量化和低成本化。

20 25 PTC 热敏电阻，一般采用搭载由陶瓷材料构成的热敏电阻部件的类型，但此类热敏电阻断路特性差，热敏电阻部件的发热温度高，小型化、轻量化及低成本化困难。

在此，为适应上述工作温度低温化等要求，对以具有由热塑性树脂(高分子基体)与导电颗粒构成的成型体作为热敏电阻部件的这类 PTC 热敏电阻(以下，相应地称为“P-PTC 热敏电阻”)进行了研究。

30 作为这种 P-PTC 热敏电阻，提出了一种以具有使导电性微颗粒分散在为热塑性树脂的结晶性聚合物中的成型体作为热敏电阻部件的类

型(例如，参照下述专利文献 1 及 2)。这种 P-PTC 热敏电阻的阻抗值在所定的温度下的急剧增大，被认为是由构成热敏电阻部件的结晶性聚合物伴随着熔解而膨胀，在热敏电阻部件中切断由导电性微粒子构筑的导电路径。

5 另外，作为其它的上述 P-PTC 热敏电阻，提出了例如，以具有由热塑性树脂的结晶性聚合物、低分子有机化合物(例如，平均分子量不到 2,000)、导电性微颗粒(作为主要成分，含有碳黑)混合而成的成型体作为热敏电阻部件的类型(例如，参照专利文献 3~13)。该 P-PTC 热敏电阻，被认为是因低分子有机化合物的熔解，使阻抗值增大。

10 而作为其它的 P-PTC 热敏电阻，还提出了以含有用作导电性微颗粒的具有尖峰状突起的金属镍粉的成型体作为热敏电阻部件的类型(例如，参照专利文献 14 和专利文献 15)。

[专利文献 1]

美国专利第 3243753 号公报

15 [专利文献 2]

美国专利第 3351882 号公报

[专利文献 3]

特公昭 62-16523 号公报

[专利文献 4]

20 特公平 7-109786 号公报

[专利文献 5]

特公平 7-48396 号公报

[专利文献 6]

特开昭 62-51184 号公报

25 [专利文献 7]

特开昭 62-51185 号公报

[专利文献 8]

特开昭 62-51186 号公报

[专利文献 9]

30 特开昭 62-51187 号公报

[专利文献 10]

- 特开平 1-231284 号公报
[专利文献 11]
特开平 3-132001 号公报
[专利文献 12]
5 特开平 9-27383 号公报
[专利文献 13]
特开平 9-69410 号公报
[专利文献 14]
美国专利第 5378407 号公报
10 [专利文献 15]
特开平 5-470503 号公报

发明内容

但是，以上述专利文献 1 和专利文献 2 所述的 P-PTC 热敏电阻为
15 代表的现有 P-PTC 热敏电阻，因热敏电阻部件中所含热塑性树脂的结
晶化程度低，从而存在着通过升温增大阻抗时所观察到的阻抗-温度特性
曲线不能急剧上升的问题。另外，因热塑性树脂(高分子)容易达到过
冷状态，所以，通常，尽管得到同样的阻抗值，但仍表现出：阻抗-温
度特性曲线的阻抗减少的降温时的温度比阻抗-温度特性曲线的阻抗增
20 大的升温时的温度低的所谓滞后性的问题。

另外，由于以上述专利文献 3～专利文献 13 所述的 P-PTC 热敏电
阻为代表的现有的含有低分子有机化合物的 P-PTC 热敏电阻使用的是
比热塑性树脂(例如，结晶性聚合物)的结晶化程度高的低分子有机化合
25 物，所以具有可使通过升温增大阻抗时的上升程度急剧；可减少上述
滞后的发生；可通过使用熔点不同的低分子有机化合物，容易地控制
阻抗-温度特性曲线的阻抗值增大时的温度(以下称为工作温度)等特性
控制自由度高等优点。

但是，由于以上述专利文献 3～专利文献 13 所述的 P-PTC 热敏电
阻为代表的现有的含有低分子有机化合物的 P-PTC 热敏电阻使用碳黑
30 作为主要的导电性微小颗粒，从而存在着通过增大碳黑的充填量降低
P-PTC 的初始阻抗值时，使工作时的阻抗变化率降低的问题。

另外，以上述专利文献 14 和专利文献 15 所述的 P-PTC 热敏电阻为代表的现有的 P-PTC 热敏电阻，意在解决上述工作时阻抗变化率降低的问题，这样，如能在热塑性树脂的结晶性聚合物中均匀地分散导电性微小颗粒，就有可能得到较低的初始阻抗值和较大的工作时的阻抗变化率。
5

但是，以上述专利文献 14 和专利文献 15 所述的 P-PTC 热敏电阻为代表的现有的 P-PTC 热敏电阻，因在控制结晶性聚合物内的导电性微小颗粒的分散状态方面非常困难，所以，导致结晶性聚合物内的导电性微小颗粒的分散状态不均匀，从而产生以下问题。即，以上述专利文献 14 和专利文献 15 所述的 P-PTC 热敏电阻为代表的现有的 P-PTC 热敏电阻，具有非工作时的室温阻抗值增高的问题、和非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率减小的问题。
10
15

另外，即使 PTC 热敏电阻按照既定的次数反复升温和降温地进行工作之后，仍需要其具有工作后的阻抗值(室温(25℃)下测定值)可继续地再现为与使用初期的阻抗值(室温(25℃)时的测定值)几乎相等的低值的电特性(反复工作的可靠性)。由于一旦该阻抗值增加，则 PTC 热敏电阻所消耗的电能就会增加，因此，尤其是当搭载有 PTC 热敏电阻的电子仪器为手提电话等小型机器时，这就会成为问题。但是，本发明人发现：以上述专利文献 14 和专利文献 15 所述的 P-PTC 热敏电阻为代表的现有的 P-PTC 热敏电阻，存在着反复工作后的阻抗值增大或工作中发生短路等问题，因此还未达到可实用化的水准。
20
25

鉴于这些现有技术的问题点，本发明目的在于，提供可以构成非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率足够大的、即使在反复工作的情况下仍能充分地维持使用初期所得到的阻抗值的、可靠性优异的 PTC 热敏电阻的 PTC 热敏电阻部件，以及具有这种材料的 PTC 热敏电阻。另外，本发明的目的还在于，提供可容易且确实地构成上述本发明的 PTC 热敏电阻部件的热敏电阻部件的制造方法，以及以高制品合格率可容易且确实地构成上述本发明的 PTC 热敏电阻的热敏电阻制造方法。

30 本发明人等，为达成上述目的反复进行深入研究的结果是，发现：在由至少含有热塑性树脂和具有导电性的导电颗粒的成型体(优选为至

少含有热塑性树脂、低分子有机化合物和具有导电性的导电颗粒的成型体)构成热敏电阻部件的情况下，热敏电阻的磁特性与最终所得到的 PTC 热敏电阻的电特性之间具有相关性。

因此，本发明人等发现，为使施加特定的磁场时的磁化值在特定的范围内，调整热敏电阻部件中的热塑性树脂和导电颗粒的含量、以及热塑性树脂与导电颗粒的分散状态(优选为对热塑性树脂、低分子有机化合物和导电颗粒的含量，以及热塑性树脂、低分子有机化合物和导电颗粒的分散状态进行调整)对达成上述目的非常有效，从而完成本发明。

也就是说，本发明提供具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置于具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件，该 PTC 热敏电阻部件的特征在于，至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒，通过调节热塑性树脂的含量和导电颗粒的含量以及调节热塑性树脂和导电颗粒的分散状态，使施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

通过使用满足施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化范围为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件的本发明的 PTC 热敏电阻部件，可容易且确实地构成非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率足够大、反复工作后的情况下仍能充分维持使用初期得到的阻抗值的、可靠性优异的 PTC 热敏电阻。

另外，通过使用本发明的 PTC 热敏电阻部件，可容易且确实地构成非工作时的室温阻抗值足够低、热敏电阻部件的阻抗的偏差得到充分降低的 PTC 热敏电阻。而且，通过使用本发明的 PTC 热敏电阻部件，就能充分防止 PTC 热敏电阻部件的部分发生短路的问题，并提高制造 PTC 热敏电阻时的成品合格率。

因本发明的 PTC 热敏电阻部件含有金属粉，所以，一旦外加磁场，该金属粉即被磁化，从而可测定 PTC 热敏电阻部件的磁化值。尽管对得到上述本发明的效果的细节尚不能做出明确解释，但本发明人等认为其原因是：本发明人等在上文中所述的满足了外加磁场和磁化的条件的 PTC 热敏电阻部件可实现热塑性树脂和金属粉被充分均匀地分散的状态。

在此，如施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，则热敏电阻部件在室温(25℃)下的阻抗值增大，反复工作后不能充分维持使用初期所得到的阻抗值。另外，如施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值超过 $6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，则热敏电
5 阻部件在室温(25℃)下的阻抗值降低，就不能使非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率得到充分大的值。

另外，在本发明中，热敏电阻部件在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值为在相同的条件下制成的 5 个以上的不同的测定试样所得到的数据(磁化值)的算术平均值。

10 另外，本发明提供具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置在具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件，这种 PTC 热敏电阻部件的特征在于，至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒，通过调节热塑性树脂的含量和导电颗粒的含量、以及热塑性树脂和导电颗粒的分散状态，使得在对被粉碎的粉
15 碎物施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。
—

这样，也可在对通过粉碎 PTC 热敏电阻部件得到的粉碎物(颗粒)施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值进行测定。为使在此情况下也可达到 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，可通过调节热塑性树脂和导
20 电颗粒的含量得到上文所述的本发明的效果。另外，通过给粉碎 PTC 热敏电阻部件后的粉碎物施加磁场，而测定此粉碎物的磁化值，就可更正确地测定 PTC 热敏电阻部件的磁化值。粉碎物(颗粒)的平均粒径优选为，例如，1mm 左右。

另外，本发明提供至少具有配置成互相对置状态的 1 对电极和配置在 1 对电极之间且具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件的 PTC 热敏电阻，这种 PTC 热敏电阻的特征在于，PTC 热敏电阻部件为上文所述的本发明的 PTC 热敏电阻部件中的任一种 PTC 热敏电阻部件。
25

因本发明的 PTC 热敏电阻具有上文所述的本发明的 PTC 热敏电阻部件中的任一种，所以具有非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率足够大、即使在反复工作后也能充分维持使用初期所得到的阻抗值的优异的可靠性。
30

而且，本发明提供具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置于具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，这种 PTC 热敏电阻部件的制造方法的特征在于，包括：调制至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒的混炼物的混炼物调制工序；使混炼物成型以得到多个片状成型体的成型工序；对多个成型体在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值分别进行测定的磁化值测定工序；以及由多个成型体中选择满足磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件下的成型体，排除不满足所述条件的成型体的选择工序。

在磁化值测定工序中，测定施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值，在选择工序中，通过仅仅使用满足施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值范围在 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件下的 PTC 热敏电阻部件(就本发明的 PTC 热敏电阻来说)，可容易且确实地构成非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率足够大、即使反复工作后也能充分维持使用初期所得到的阻抗值的可靠性优异的 PTC 热敏电阻。

也就是说，通过本发明的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，可容易且确实地构成上文所述的本发明的 PTC 热敏电阻部件。另外，在磁化值测定工序中，也可如下述其它类型的本发明的制造方法的分组工序所述，当以同样的混炼物和在同样的成型条件下形成的成型体为具有同样磁化特性的一组时，对其进行分组，从属于某一组的混炼物的成型体中，至少选择一个成型体作为代表该组的磁化特性的评价试样，仅对该作为磁化特性评价试样的成型体测定磁化值，对所有组的磁化特性进行评价。

另外，本发明提供具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置于具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，这种 PTC 热敏电阻部件的制造方法的特征在于，包括：调制至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒的混炼物的混炼物调制工序；使混炼物成型以得到多个片状的成型体的成型工序；在多个成型体中，以同样的混炼物和在同样的成型条件下形成的成型体作为属于同一组的成型体进行分组，将多个成型体分成 1 个以

上的组的分组工序；在一个以上的组中，从属于同一组的成型体中任意选择至少一个，然后，对所选择的一个以上的成型体进行粉碎，得到每组成型体的粉碎物的粉碎工序；对每组中所得到的粉碎物在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值分别进行测定的磁化值测定工序；以及由粉碎物中选择属于满足磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件的组的成型体，排除属于不满足所述条件的组的成型体的选择工序。

在上述分组工序中，可确认：同样的混炼物和在同样的成型条件下形成的属于一组的混炼物的成型体具有同样的磁化特性，由属于该组的成型体中至少选择一个，作为代表该组的磁化特性评价试样。然后，仅仅粉碎用作该磁化特性评价试样的成型体，测定其磁化值，从而进行该组全体的磁化特性评价。这样，也可测定对粉碎 PTC 热敏电阻部件得到的粉碎物(颗粒)施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值。为使在此情况下也达到 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，可通过调节热塑性树脂的含量和导电颗粒的含量，得到上文所述的本发明的效果。

另外，通过给粉碎 PTC 热敏电阻部件后的粉碎物外加磁场，测定此粉碎物的磁化值，可更正确地测定 PTC 热敏电阻部件的磁化值。粉碎物(颗粒)的平均粒径的优选为，例如，1mm 左右。

另外，本发明提供具有配置成互相对置状态的 1 对电极、配置于具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻的 1 对电极之间的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，这种 PTC 热敏电阻部件的制造方法的特征在于，包括：调制至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒的混炼物的混炼物调制工序；使混炼物成型以得到多个片状成型体的成型工序，通过调节混炼物调制工序的混炼条件和成型工序的成型条件，使其满足多个成型体在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件。

这样，由于为了满足上述外加磁场时的磁化条件，通过调节混炼物调制工序的混炼条件和成型工序的成型条件，也可将 PTC 热敏电阻部件中的热塑性树脂和导电颗粒的分散状态调节为良好的状态，所以可以得到上文所述的本发明的效果。

而且，本发明提供至少具有配置成互相对置状态的 1 对电极和配

置于 1 对电极之间且具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件的 PTC 热敏电阻的制造方法，这种 PTC 热敏电阻的制造方法的特征在于，包括：通过上文所述的本发明的 PTC 热敏电阻部件的制造方法中的任一种方法形成 PTC 热敏电阻部件的部件形成工序；和在 1 对的电极之间配置 PTC 热敏电阻部件，将 1 对电极和 PTC 热敏电阻部件进行电连接的工序。

根据本发明的 PTC 热敏电阻的制造方法，可容易且确实地以高成品合格率构成上文所述的本发明的 PTC 热敏电阻。

10 附图说明

图 1 为本发明的 PTC 热敏电阻部件的某一优选实施方式的基本结构的剖面示意图。

图 2 为含于图 1 所示的 PTC 热敏电阻部件 1 中的丝状金属粉的 SEM 照片的示意图。

15 图 3 为用于与图 2 所示的金属粉对比的非丝状金属粉的 SEM 照片的示意图。

图 4 为本发明的 PTC 热敏电阻的某一优选实施方式的基本结构的剖面示意图。

图 5 为实施例 1~4 的 PTC 热敏电阻的阻抗-温度特性示意图。

20 图 6 为比较例 1~3 的 PTC 热敏电阻的阻抗-温度特性示意图。

图 7 为用于比较实施例 1、实施例 3 和比较例 2 的各 PTC 热敏电阻在反复工作后(非工作-工作)的情况下得到的各自阻抗值的变化的示意图。

25 具体实施方式

以下，参照附图详细说明本发明的优选实施方式。并且，在下述说明中，对同一部分或相对应的部分使用同样的符号，省略重复说明。

图 1 为本发明的 PTC 热敏电阻部件的某一优选实施方式的基本结构的剖面示意图。图 2 为含于图 1 所示的 PTC 热敏电阻部件 1 中的丝状金属粉的 SEM 照片的示意图。图 3 为用于与图 2 所示的金属粉对比的非丝状金属粉的 SEM 照片的示意图。图 4 为本发明的 PTC 热敏电

阻的某一优选实施方式的基本结构的剖面示意图。

图 4 所示的 PTC 热敏电阻 10，主要是由互相配置成对置状态的 1 对电极——电极 2 和电极 3、配置在电极 2 和电极 3 之间的且具有正阻抗-温度特性的 PTC 热敏电阻部件 1、电连接在电极 2 上的导线 4、以及电连接在电极 3 上的导线 5 所构成

电极 2 和电极 3，只要具有作为 PTC 热敏电阻的电极性能的导电性，就没有特定的限制，例如，平板形。并且，导线 4 和导线 5 只要具有能分别由电极 2 和电极 3 向外部放出或注入电荷的导电性，就没有特定的限制。

图 1 所示的 PTC 热敏电阻 10 的 PTC 热敏电阻部件 1 是由热塑性树脂、低分子有机化合物和具有导电性的导电颗粒构成的成型体。而且，该 PTC 热敏电阻部件 1 在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时，该 PTC 热敏电阻部件 1 使磁化值在 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的范围内。因 TC 热敏电阻部件 1 含有金属粉，所以一旦外加磁场，该金属粉就会被磁化，从而可以测定 PTC 热敏电阻部件的磁化值。

通过满足该外加磁场和磁化的条件，就能使非工作时的室温阻抗值达到充分低的值。另外，在此情况下，可充分确保非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率足够大。而且，在此情况下，即使反复进行温度变化(升温和降温的循环)，也可充分降低热敏电阻的电特性。另外，在此情况下，可充分降低 PTC 热敏电阻 10 的元件阻抗偏差。并且，在此情况下，可充分防止工作中的 PTC 热敏电阻部件 1 发生短路的问题。另外，在此情况下，稳定了 PTC 热敏电阻 10 的品质特性，提高制品的合格率。本发明人等认为，能得到以上的效果，是因为能满足上述外加磁场和磁化值的关系，就可使金属粉充分均匀地分散到热塑性树脂中。对于这一点，在后述实施例中将举出实验数据作更具体的说明。

从更确实地保证本发明的效果的观点出发，含于 PTC 热敏电阻部件中的热塑性树脂优选为结晶性聚合物。为防止工作时由低分子有机化合物的熔解造成的流动、部件的变形等，热塑性树脂的熔点应高于低分子有机化合物的熔点，优选为高 30℃以上，更优选为高 30~110℃。另外，热塑性树脂的熔点优选为 70~200℃。

作为热塑性树脂的具体例，可列举如下：(1)聚烯烃(例如聚乙烯)、(2)由基于至少含有一种烯烃(例如乙烯、丙烯)与至少含有一种极性基的烯烃性不饱和单体的重复单元构成的共聚物(copolymer)(例如，乙烯-醋酸乙烯共聚物)、(3)卤化乙烯和亚乙烯基聚合物(例如，聚氯乙稀、聚氟乙稀、聚偏氟乙稀)、(4)聚酰胺(例如，尼龙-12)、(5)聚苯乙稀、(6)聚丙烯腈、(7)热塑性弹性体、(8)聚环氧乙烷、(9)热塑性改性纤维素、(10)聚砜类、(11)聚(甲基)丙烯酸甲酯等。

更具体地，可以举出，(1)高密度聚乙稀[例如，商品名：High zex(ハイゼックス)2100JP(三井化学社制)、Marlex6003(Philip 公司制)等]、(2)低密度聚乙稀[例如，商品名：LC500(日本 Polychem 公司制)、DYMH-1(Union-Carbide 社制)等]、(3)中密度聚乙稀[例如，商品名：2604M(ガルフ社制)等]、(4)乙烯-丙烯酸乙酯共聚物[例如，商品名：DPD6169(Union-Carbide 公司制)等]、(5)乙烯-丙烯酸共聚物[例如，商品名：EAA455(Dow Chemical 公司制)等]、(6)六氟乙稀-四氟代乙稀共聚物[例如，商品名：FEP100(杜邦公司制)等]、(7)聚偏氯乙稀[例如，商品名：Kynar461(ペンバルト社制)等]等。

这种热塑性树脂的重均分子量 Mw，优选为 10,000～5,000,000 左右。这些热塑性树脂既可以只用一种，也两种并用，还可以使用具有不同种类的热塑性树脂之间发生交联的结构的热塑性树脂。

从更确实地保证本发明的效果的观点出发，优选为在 PTC 热敏电阻部件 1 中含有低分子有机化合物。另外，在此情况下，基于上述的同样的观点，PTC 热敏电阻部件 1 中所含的低分子有机化合物优选为结晶性聚合物。另外，低分子有机化合物的重均分子量优选为 100～2,000。而且，优选为在 20～30℃呈固态的低分子有机化合物。

作为低分子有机化合物的具体例，可选自例如蜡、油脂、脂肪酸、高级醇等。这些低分子有机化合物有市售产品，可直接使用市售产品。既可以只用这些低分子有机化合物中的一种，也可以两种以上并用。

蜡和油脂的成分可以举出：烃(具体指碳原子数 22 以上的直链烷烃等)、脂肪酸(具体指碳原子数 22 以上的直链烷烃类脂肪酸)、脂肪酸酯(具体指由碳原子数 20 以上的饱和脂肪酸与甲醇等低级醇构成的饱和脂肪酸甲酯等)、脂肪酰胺(具体指碳原子数 10 以下的饱和脂肪酸酰亚

胺或油酰胺、芥酸酰胺等不饱和脂肪酰胺等)、脂肪胺(具体地指碳原子数 16 以上的脂肪族亚胺)、高级醇(具体指碳原子数 16 以上的正烷基醇)等。

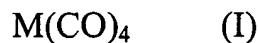
更具体地，作为低分子有机化合物，有：例如石蜡(例如，二十四烷 C₂₄H₅₀、熔点(mp)49～52℃；三十六烷 C₃₆H₇₄、mp: 73℃；商品名 HNP-10(日本精蜡社制)、mp: 75℃；商品名 HNP-3(日本精蜡社制)、mp: 66℃等)、微晶石蜡(例如，商品名 Hi-Mic-1080(日本精蜡社制)、mp: 83℃；Hi-Mic-1045(日本精蜡社制)、mp: 70℃；Hi-Mic-2045(日本精蜡社制)、mp: 64℃；Hi-Mic-3090(日本精蜡社制)、mp: 89℃；セラッタ 104(日本精蜡社制)、mp: 96℃；155 微晶石蜡(日本石油精制社制)、mp: 70℃等)、脂肪酸(例如，正二十二烷酸(日本精化社制)、mp: 81℃；硬脂酸(日本精化社制)、mp: 72℃；十六烷酸(日本精化社制)、mp: 64℃等)、脂肪酸酯(例如，二十烷酸甲酯(东京化成社制)、mp: 48℃等)、脂肪酰胺(例如，油酰胺(日本精化社制)、mp: 76℃等)。这些低分子有机化合物，可根据工作温度，选择其中一种或两种以上。

用于 PTC 热敏电阻部件 1 的金属粉，优选为以镍为主要成分，具体地，优选为由镍构成的丝状颗粒。另外，金属粉优选为含有一次颗粒，且一次颗粒为 10～1,000 个左右，并连接成链状的丝状构造。在此，在本说明书中，所谓“由镍构成的丝状颗粒”指的是由镍构成的一次颗粒(平均粒径为 100～2,000nm)有 10～1,000 个左右、连接成链状的形状的颗粒。另外，本说明书中，由镍构成的丝状颗粒的“比表面积”指的是由基于 BET 一点法的氮气吸附法求得的比表面积。

如图 2 所示的颗粒，用于 PTC 热敏电阻部件 1 的金属粉优选为，由 BET 一点法得到的比表面积为 0.8～2.5m²·g⁻¹ 的金属粉，并且，根据 JIS K5101 标准的表观密度测定试验测得的表观密度为 0.25～0.40g·cm⁻³。

这样的金属粉(导电颗粒)优选为通过以下述式(I)表示的化合物的分解反应而得到的颗粒。另外，式(I)中，M 表示选自 Ni、Fe 及 Cu 中的至少一种元素。其中，以 Ni 为最优先。

30



即，优选为通过反应 M(CO)₄→M+4CO 而生成的颗粒。通过 M(CO)₄

分解反应生成的金属粉，可根据反应条件，将颗粒的尺寸、颗粒形状等控制在上述优选范围内。

作为具体用于 PTC 热敏电阻部件 1 的金属粉，可以举出例如市售的商品名为 INCO Type210、255、270 镍粉(INCO 公司制)等。

5 一次颗粒的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $0.5\sim4.0\mu\text{m}$ 左右。其中，一次颗粒的平均粒径的最优选为 $1.0\sim4.0\mu\text{m}$ 。平均粒径是由鱼尾板亚筛法(Fish-subsieve Method)测定的。

10 PTC 热敏电阻部件 1 中所含金属粉的质量，为相应于热塑性树脂和低分子有机化合物的合计质量的 $4\sim7$ 倍，这样，可充分降低非工作时的室温阻抗值，可得到较大的阻抗变化率，以及可减少元件阻抗的偏差。

与此相应，若金属粉的量过少，就不能使非工作时的室温阻抗值充分降低。另一方面，若金属粉的量过多，则很难得到较大的阻抗变化率、且不能均匀混合，从而使 PTC 热敏电阻 10 的元件阻抗产生偏差。

15 其次，对 PTC 热敏电阻部件和 PTC 热敏电阻的制造方法的优选实施方式进行说明。

首先，在混炼物的调制工序中，调制至少含有热塑性树脂和由金属粉构成的导电颗粒的混炼物。下面，对混炼物中还含有低分子有机化合物的情况进行说明。

20 先将热塑性树脂和由低分子有机化合物溶解在可溶解它们的溶剂之中。然后，在得到的溶液中加入预先实施过干燥处理的金属粉，在用例如研磨机等搅拌装置进行搅拌的同时，进行热处理。该热处理被称作混炼，热处理的温度优选为热塑性树脂的熔点以上的温度，更优选为比热塑性树脂的熔点高 $5\sim40^\circ\text{C}$ 以上的温度。

25 该混炼作业，可以使用已知的混炼技术，通过捏合机，挤出机，研磨机等搅拌装置，可进行例如 $10\sim120$ 分钟左右。具体地可使用例如ラボプラスミル(东洋精机制作所)。

另外，可根据需要进一步粉碎处理混炼物，将粉碎物再度混炼。在混炼中，也可加入防氧化剂以防止热塑性树脂的热劣化。作为防氧化剂，可使用例如苯酚类、有机硫磺类、磷化物类等。

在此，在混炼物调制工序中，通过对熔融・混炼温度、混炼时间

或是多次进行同样试料的熔融 混炼的次数等熔融 混炼条件的研究，就可以调节 PTC 热敏电阻部件 1 中的金属粉的分散度(分散状态)。

其次，在成型工序中，使混炼物成型以得到多个片状成型体(热敏电阻部件)。更具体地，通过将混炼物辊轧成型为预定厚度的片状形状，
5 或施行加压成型等成型处理，就可得到片状成型体(PTC 热敏电阻部件)。另外，可以将片状化的成型体(热敏电阻部件)剪裁成例如约 1mm × 1mm 的大小。

其次，在磁化值测定工序中，对得到的成型体(PTC 热敏电阻部件)施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值分别进行测定。此时，也可对
10 得到的成型体全体一一进行磁化值测定。另外，当将得到的所有成型体的以内部所含金属粉(导电颗粒)为代表的构成材料的分散状态看作相同的情况下，也可至少选择一个成型体，测定其磁化值，以此来评价成型体全体的磁化值。

另外，热敏电阻部件在外加有 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场时的磁化值
15 为由相同制造条件下制得的 5 个以上的不同测定试样得到的数据(磁化值)的算术平均值。

另外，从进一步确保本发明的效果的观点来看，通过 5 个以上
20 的不同测定试样而得到的数据(磁化值)中的最小值优选为 $3.8 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。而且，从进一步确保本发明的效果的观点来看，通过 5 个以上的不同测定试样得到的数据(磁化值)中的最大值优选为
25 $6.0 \times 10^{-5} \sim 6.1 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。另外，从进一步确保本发明的效果的观点来看，通过 5 个以上的不同测定试样得到的数据(磁化值)中最大值与最小值的差(最大值—最小值)优选为 $0.8 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下。
最大值与最小值的差(最大值—最小值)越小越好。

其次，在选择工序中，从多个成型体中，选择满足磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件的成型体，排除不满足所述条件的成型体。将多个成型体中，满足磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 条件的成型体作为本发明的 PTC 热敏电阻部件使用。
25

其次，使用得到的 PTC 热敏电阻部件 1，按照已知的热敏电阻的
30 制造技术，制成热敏电阻 10。即，准备电极 2 和电极 3，在电极 2 和电极 3 之间，配置 PTC 热敏电阻部件 1。并且，导线 4 电连接在电极 2

上，导线 5 电连接在电极 3 上，制成热敏电阻 10。

另外，也可在上述成型工序与磁化值测定工序之间，设立下述分组工序和粉碎工序。即，通过在成型工序之后得到的多个成型体中，以同样的混炼物和由同样的成型条件形成的成型体作为属于同组的成型体进行分组，这样，将多个成型体分为一个以上的组。在该分组工序中，可将由同样的混炼物和属于由同样的成型条件形成的一组混炼物的成型体看作具有同样的磁化特性，在属于该组的成型体中至少选择一个作为代表该组的磁化特性评价试样。

其次，在粉碎工序中，上述的一个以上的组中，任意选择属于同一组的成型体中至少一个，然后，粉碎所选择的一个以上的成型体，得到每组成型体的粉碎物。这样，仅仅粉碎作为磁化特性评价试样的成型体，测定其磁化值，对该组整体的磁化特性进行评价。

而且，在此情况下，在后段的磁化测定工序中，对通过粉碎 PTC 热敏电阻部件得到的粉碎物(颗粒)，测定在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值。

而且，在后段的选择工序中，选择粉碎物中属于满足磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件的组的成型体作为本发明的 PTC 热敏电阻部件 1，排除属于不满足上述条件的组的成型体。

另外，通过预先实验等，可设定混炼物调制工序的混炼条件和成型工序的成型条件，使由上述成型工序得到的成型体满足在施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场时的磁化值为 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的条件，此时，在成型工序后，可不设立磁化值测定工序、选择工序，而将成型工序后得到的成型体用作本发明的 PTC 热敏电阻部件 1。

例如，在混炼物调制工序中，通过对熔融·混炼温度、混炼时间或是多次进行同样试料的熔融·混炼的次数等熔融·混炼条件的研究，就可以设定使 PTC 热敏电阻部件 1 中的金属粉的分散度(分散状态)呈最佳状态的条件。

[实施例]

以下列举实施例和比较例，对本发明作更详细的说明，但本发明并不限于这些实施例。

另外，在表 1 中，表示出实施例 1~5 和比较例 1~3 的各热敏电

阻部件的构成材料及其含量。另外，在表 2 中，表示出实施例 1~5 和比较例 1~3 的磁化值测定结果。并且，在表 3 中，表示出基于表 2 的测定结果而对各热敏电阻部件进行评价的结果。表 3 中所示的各热敏电阻部件的“磁化值”的“平均值”为由每个热敏电阻部件制作的 20 个测定试样的磁化值数据(表 2 所示)的算术平均值。

[实施例 1]

作为热塑性树脂，使用低密度聚乙烯(日本精蜡社制，商品名 LC500、熔点(mp)108℃)，作为低分子有机化合物使用油酰胺(日本精化社制，熔点 76℃)，作为金属粉使用丝状镍粉(INCO 社制，商品名 Type210 镍粉)。金属粉表观密度(BD)为 $0.25\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，比表面积(SSA)为 $2.42\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。混合比(质量比)为：热塑性树脂：低分子有机化合物：金属粉=14：3：83。以下以“热塑性树脂：低分子有机化合物：金属粉”=“A：B：C”表示。

首先，将热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉投入研磨机，在 140℃下混炼 60 分钟。然后，将得到的混炼物粉碎，并将粉碎物再次投入研磨机中，在 140℃下再混炼 20 分钟。

然后，由得到的混炼物制成 20 个片状成型体。具体地，将该混炼物制成板状的块，用热压板夹住其两面，通过热压机在 150℃下成型，得到 20 个厚度为 5mm 的 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的成型体。其次，对此 20 个成型体全部进行剪裁得到 20 个热敏电阻部件(试样)。再次，将此 20 个热敏电阻部件(试样)全部粉碎成粒径 1mm 左右的颗粒。

再施加 $3.98 \times 10^5\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场，进行磁化值测定。在测定磁化值时，使用振动试样型磁化测定器(东英工业社制)。

[实施例 2]

作为热塑性树脂使用低密度聚乙烯(三井化学社制，商品名ハイゼックス、熔点(mp)127℃)，作为低分子有机化合物使用石蜡(日本精蜡社制，商品名 HNP-10、熔点 75℃)，作为金属粉使用丝状镍粉(INCO 社制，商品名 Type210 镍粉)。金属粉表观密度(BD)为 $0.37\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，比表面积(SSA)为 $1.97\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。混合比(质量比)为：A：B：C=14：3：83。

首先，将热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉投入研磨机，

在 155℃下混炼 30 分钟。然后，将得到的混炼物粉碎。将粉碎物再次投入研磨机中，在 150℃下再混炼 30 分钟。然后，按与实施例 1 同样的操作顺序和条件，由得到的混炼物制成 20 个片状成型体。再按照与实施例 1 同样的顺序和条件，将此 20 个热敏电阻部件(试样)全部粉碎成粒径 1mm 左右的颗粒。接着，按照与实施例 1 同样的顺序和条件，
5 施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场，进行磁化值测定。

[实施例 3]

作为热塑性树脂使用低密度聚乙烯(三井化学社制，商品名
10 SP2510、熔点 121℃)，作为低分子有机化合物使用石蜡(日本精蜡社制，商品名 HNP-10、熔点 75℃)，作为金属粉使用丝状镍粉(INCO 社制，商品名 Type210 镍粉)。金属粉表观密度(BD)为 $0.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，比表面积(SSA)为 $1.73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。混合比(质量比)为：A : B : C = 14 : 3 : 83。

首先，将热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉投入研磨机，
15 在 160℃混炼 60 分钟。然后，按照与实施例 1 同样的顺序和条件，由得到的混炼物制成 20 个片状的成型体。然后，按照与实施例 1 同样的顺序和条件，将此 20 个热敏电阻部件(试样)全部粉碎成粒径 1mm 左右的颗粒。接着，按照与实施例 1 同样的顺序和条件，施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场，进行磁化值测定。
20

[实施例 4]

作为热塑性树脂使用低密度聚乙烯(日本精蜡社制，商品名 LC500、熔点 108℃)，作为低分子有机化合物使用油酰胺(日本精化社制，熔点 76℃)，作为金属粉使用丝状镍粉(INCO 社制，商品名 Type210 镍粉)。
25 金属粉表观密度(BD)为 $0.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，比表面积(SSA)为 $1.51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。混合比(质量比)为：A : B : C = 12 : 3 : 85。

[实施例 5]

作为热塑性树脂使用 PVDF(三菱化学社制，商品名 Kynar7200、熔点 122℃)，作为低分子有机化合物使用石蜡(日本精蜡社制，商品名 HNP-10、熔点 75℃)，作为金属粉使用丝状镍粉(INCO 社制，商品名

Type210 镍粉)。金属粉表观密度(BD)为 $0.33\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比表面积(SSA)为 $1.88\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。混合比(质量比)为: A : B : C=16 : 3 : 81。

[比较例 1]

作为热塑性树脂使用低密度聚乙烯(三井化学社制, 商品名 SP2510、熔点 121°C), 作为低分子有机化合物使用石蜡(日本精蜡社制, 商品名 HNP-10、熔点 75°C), 作为金属粉使用丝状镍粉(INCO 社制, 商品名 Type255 镍粉)。金属粉表观密度(BD)为 $0.65\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比表面积(SSA)为 $0.53\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。该金属粉虽有如图 2 所示的链状构造, 但比表面积小, 表观密度大。混合比(质量比)为: A : B : C=14 : 3 : 83。

在得到此比较例 1 的 PTC 热敏电阻部件时省略了金属粉的干燥处理。将热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉投入研磨机, 在 150°C 下混炼 60 分钟。然后, 将得到的混炼物粉碎。将粉碎物再次投入研磨机中, 在 150°C 下再混炼 30 分钟。之后, 按照与实施例 1 同样的顺序和条件, 由得到的混炼物制成 20 个片状成型体。进而, 按照与实施例 1 同样的顺序和条件, 将此 20 个热敏电阻部件(试样)全部粉碎成粒径 1mm 左右的颗粒。接着, 按照与实施例 1 同样的顺序和条件, 施加 $3.98 \times 10^5 \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场, 进行磁化值测定。

[比较例 2]

作为热塑性树脂使用低密度聚乙烯(日本精蜡社制, 商品名 LC500、熔点 108°C), 作为低分子有机化合物使用石蜡(日本精蜡社制, 商品名 HNP-10、熔点 75°C), 作为导电性微小颗粒使用碳黑粉(东海カーボン社制, 商品名#4500 碳黑粉)。导电性微小颗粒表观密度(BD)为 $0.22\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比表面(SSA)为 $61.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。混合比(质量比)为: A : B : C=57 : 3 : 40。

在得到此比较例 1 的 PTC 热敏电阻部件时省略了金属粉的干燥处理。将热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉投入研磨机, 在 150°C 下混炼 40 分钟。然后, 将得到的混炼物粉碎。之后, 按照与实施例 1 同样的顺序和条件, 由得到的混炼物制成 20 个片状成型体。进而, 按照与实施例 1 同样的顺序和条件, 将此 20 个热敏电阻部件(试样)全部粉碎成粒径 1mm 左右的颗粒。接着, 按照与实施例 1 同样的顺序和

条件，施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场，进行磁化值测定。

[比较例 3]

作为热塑性树脂使用低密度聚乙烯(三井化学社制，商品名 SP2510、熔点 121°C)，作为低分子有机化合物使用石蜡(日本精蜡社制，商品名 HNP-10、熔点 75°C)，作为金属粉使用市售镍粉的粉碎处理品(志村化工社制)。此粉碎处理品与初始原料 $\text{M}(\text{CO})_4$ 不同。另外，此粉碎处理品具有如图 3 所示的构造，而不是链状(丝状)构造。金属粉表观密度(BD)为 $2.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，比表面积(SSA)为 $1.20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。该金属粉虽有如图 2 所示的链状构造，但比表面积小，表观密度大。混合比(质量比)为：A : B : C=14 : 3 : 83。

在得到此比较例 1 的 PTC 热敏电阻部件时省略了金属粉的干燥处理。将热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉投入研磨机，在 150 °C 下混炼 60 分钟。然后，按照与实施例 1 同样的顺序和条件，由得到的混炼物制成 20 个片状的成型体。进而，按照与实施例 1 同样的顺序和条件，将此 20 个热敏电阻部件(试样)全部粉碎成粒径 1mm 左右的颗粒。接着，按照与实施例 1 同样的顺序和条件，施加 $3.98 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的磁场，进行磁化值测定。

表 1

	A:热塑性树脂	B:低分子有机化合物	C:金属粉末或导电微粒	A+B+C=100 (wt%)
实施例 1	PE LC500 mp:108℃	油酰胺 mp:76℃	Ni 粉 Type210 BD:0.25 (g / cm ³) SSA:2.42 (m ² / g)	A:14 B:3 C:83
实施例 2	PE High zex 2100JP mp:127℃	石蜡烃 HNP-10 mp:75℃	Ni 粉 Type210 BD:0.37 (g / cm ³) SSA:1.97 (m ² / g)	A:14 B:3 C:83
实施例 3	PE SP2510 mp:121℃	石蜡烃 HNP-10 mp:75℃	Ni 粉 Type210 BD:0.32 (g / cm ³) SSA:1.73 (m ² / g)	A:14 B:3 C:83
实施例 4	PE LC500 mp:108℃	油酰胺 mp:76℃	Ni 粉 Type210 BD:0.39 (g / cm ³) SSA:1.51 (m ² / g)	A:12 B:3 C:85
实施例 5	PVDF kynar7200 mp:122℃	石蜡烃 HNP-10 mp:75℃	Ni 粉 Type210 BD:0.33 (g / cm ³) SSA:1.88 (m ² / g)	A:16 B:3 C:81
比较例 1	PE SP2510 mp:121℃	石蜡烃 HNP-10 mp:75℃	Ni 粉 Type210 BD:0.38 (g / cm ³) SSA:1.53 (m ² / g)	A:14 B:3 C:83
比较例 2	PE LC500 mp:108℃	石蜡烃 HNP-10 mp:75℃	碳黑#4500 BD:0.22 (g / cm ³) SSA:61.2 (m ² / g)	A:57 B:3 C:40
比较例 3	PE SP2510 mp:121℃	石蜡烃 HNP-10 mp:75℃	Ni 粉的粉碎产物 BD:2.45 (g / cm ³) SSA:1.20 (m ² / g)	A:14 B:3 C:83

表2

个数	磁化值 $\times 10^{-5}$ (wb·m/kg)					比较例1	比较例2	比较例3
	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5			
1	5.2	5.0	5.1	5.6	4.2	3.7	0.0	6.4
2	5.0	4.8	5.4	5.6	4.0	3.4	0.0	5.6
3	5.0	5.1	5.4	5.3	4.1	3.9	0.0	6.0
4	5.1	5.1	5.1	5.7	4.1	4.5	0.0	6.1
5	5.1	5.0	5.3	5.7	4.6	3.5	0.0	6.0
6	5.0	5.0	5.1	5.9	4.3	3.8	0.0	5.9
7	5.1	5.0	5.0	5.9	4.5	4.3	0.0	6.4
8	5.0	4.8	5.3	6.0	4.4	4.2	0.0	5.8
9	4.9	4.8	5.2	5.2	4.4	3.9	0.0	6.2
10	5.1	4.8	5.1	5.5	4.5	3.8	0.0	6.8
11	5.2	4.9	5.3	5.4	4.8	4.5	0.0	5.8
12	4.9	4.9	5.3	5.6	4.0	3.9	0.0	6.2
13	5.1	5.0	5.3	5.7	4.7	4.1	0.0	6.3
14	5.1	5.0	5.2	5.2	4.2	3.9	0.0	5.1
15	5.0	4.6	5.1	5.3	4.2	4.0	0.0	6.5
16	5.1	5.0	5.3	5.5	4.2	4.6	0.0	6.3
17	4.9	5.0	5.4	5.3	4.4	3.9	0.0	6.5
18	5.1	4.9	5.3	5.5	4.1	3.0	0.0	6.4
19	5.0	4.9	5.7	5.3	4.3	4.5	0.0	5.9
20	5.1	4.9	5.4	5.6	4.5	3.8	0.0	6.1

表3

	磁化值 $\times 10^{-5}$ (wb·m/kg)					
	外加磁场 $\times 10^5$ (A/m)	平均值	最小值	最大值	差值	
实施例1	3.98	5.1	4.9	5.2	0.3	
实施例2	3.98	4.9	4.6	5.1	0.5	
实施例3	3.98	5.3	5.0	5.7	0.7	
实施例4	3.98	5.6	5.2	6.0	0.8	
实施例5	3.98	4.3	4.0	4.8	0.8	
比例1	3.98	3.9	3.0	4.6	1.6	
比例2	3.98	0.0	0.0	0.0	0.0	
比例3	3.98	6.1	5.1	6.8	1.7	

如表 3 所示，实施例 1~5 的 PTC 热敏电阻的磁化值的平均值、最小值及最大值范围在 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ Wb · m · kg⁻¹ 之间。可认为，在各 PTC 热敏电阻部件中，热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉可被均匀地分散。

与此相应，比较例 1 及比较例 3 的 PTC 热敏电阻部件的磁化值的平均值范围在 $4.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ Wb · m · kg⁻¹ 之外，可认为，在各 PTC 热敏电阻中，热塑性树脂、低分子有机化合物及金属粉不能被均匀地分散。另外，由于比较例 2 的 PTC 热敏电阻部件不用金属粉而是用碳黑粉作为导电性微小颗粒，所以磁化值为零。

10

[PTC 热敏电阻的阻抗-温度特性评价试验]

另外制作实施例 1~4 和比较例 1~3 的各 PTC 热敏电阻部件，由每个 PTC 热敏电阻部件构成热敏电阻。然后，对各 PTC 热敏电阻进行阻抗-温度特性评价试验，图 5 为实施例 1~4 的各 PTC 热敏电阻的阻抗-温度特性示意图。图 6 为比较例 1~3 的各 PTC 热敏电阻的阻抗-温度特性示意图。

按如下顺序制作各 PTC 热敏电阻。即，首先准备上文所述的片状的各 PTC 热敏电阻部件。在此片状的 PTC 热敏电阻的两面，配置厚为 15μm 的镍箔(电极)，用热压机在 150℃ 下，将 PTC 热敏电阻部件和镍箔热压在一起，得到整体厚度为 0.3mm，直径为 100mm 的成型品。然后，通过将此成型品剪裁成 1mm × 1mm，并对成型品进行热处理，使成型品内部的高分子材料进行交联反应，完成热稳定、机械稳定之后，击打成长宽尺寸为 9mm × 3mm 方形。这样，就得到具有将含有低分子有机化合物、热塑性树脂以及导电颗粒的片状热敏电阻部件以紧密状态配置(夹持)在由镍箔形成的两个电极之间的构造的 PTC 热敏电阻。

另外，在此，尽管是通过热处理使成型品内部的高分子材料进行交联反应，但也可根据需要采用交联方法，例如，可采用放射线交联，通过有机过氧化物进行的化学交联，通过使硅烷偶联剂接枝化、进行硅烷醇基的缩合反应的水交联等已知的方法。

另外，PTC 热敏电阻的阻抗-温度特性，是通过在高温槽内加热各 PTC 热敏电阻、冷却、在预定温度用 4 端子法测定阻抗值而得到的。

如图 5 所示结果明确表明，可以确认，实施例 1~4 的各 PTC 热敏电阻，在非工作时的室温阻抗值低，为 $0.01\sim0.05\Omega$ 。另外，可以确认，实施例 1~4 的各 PTC 热敏电阻在工作时有急剧的上升，从非工作时到工作时的阻抗变化率大， $20\sim40^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数，与 $120\sim140^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数差值为 8 位以上。

与此相对，如图 6 所示结果明确显示，可以确认，比较例 1~3 的各 PTC 热敏电阻，在非工作时的室温阻抗值，为 $0.01\sim0.10\Omega$ ，有些低。但是，比较例 1~3 的各 PTC 热敏电阻，在工作时没有急剧的上升，从非工作时到工作时的阻抗变化率小， $20\sim40^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数，与 $120\sim140^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数差确认为 2~3 位左右。

图 7 是表示实施例 1、实施例 3 和比较例 2 中的各 PTC 热敏电阻反复工作后的情况(非工作-工作)下得到的各自阻抗值的变化的比较示意图。

这里，将实施例 1、实施例 3 和比较例 2 中的各 PTC 热敏电阻在高温槽内进行加热、冷却、在设定温度下用 4 端子法测得的阻抗值，反复进行用于得到阻抗-温度曲线的操作 10 次，为能简单比较此时的阻抗变化率的推移，用图表示($20\sim40^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数与 $120\sim140^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数差)的推移。

如图 7 所示，可以确认，本发明实施例 1、3 的 PTC 热敏电阻，在重复 10 次非工作-工作后的 $20\sim40^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数与 $120\sim140^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数差为 1 位以下，变化很小。与此相对，可以确认，比较例 2 的 PTC 热敏电阻，在重复 10 次非工作-工作后的 $20\sim40^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数与 $120\sim140^{\circ}\text{C}$ 的平均阻抗值的位数差的变化为 3 位左右，非常大。

如上所述，根据本发明，可以提供构成非工作时的室温阻抗值与工作时的阻抗值的变化率足够大、在反复工作后的情况下，也能充分维持使用初期所得到的阻抗值的、可靠性优异的 PTC 热敏电阻的 PTC 热敏电阻部件，以及具有该 PTC 热敏电阻部件的 PTC 热敏电阻。另外，根据本发明，可以提供能容易且确实地构成上述本发明的 PTC 热敏电阻部件的 PTC 热敏电阻部件的制造方法，以及可容易且确实地构成上述本发明的 PTC 热敏电阻的、成品合格率高的 PTC 热敏电阻制造方法。



图 1

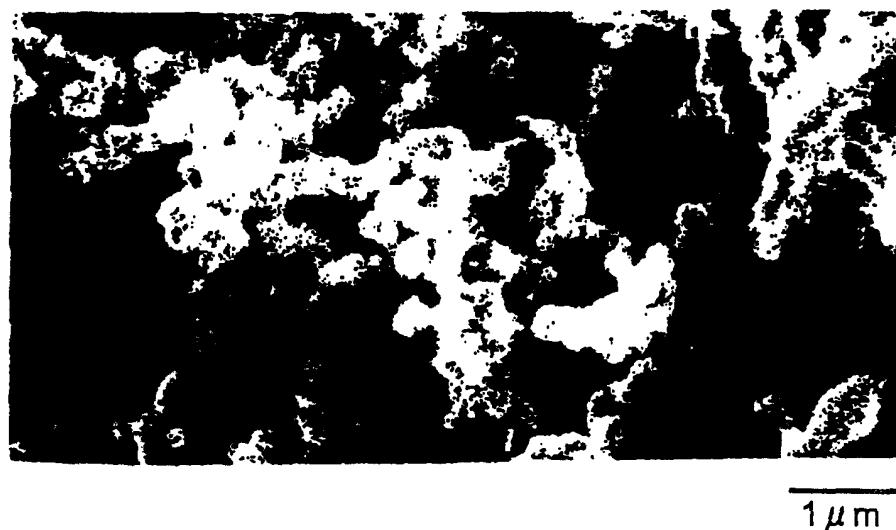


图 2



图 3-

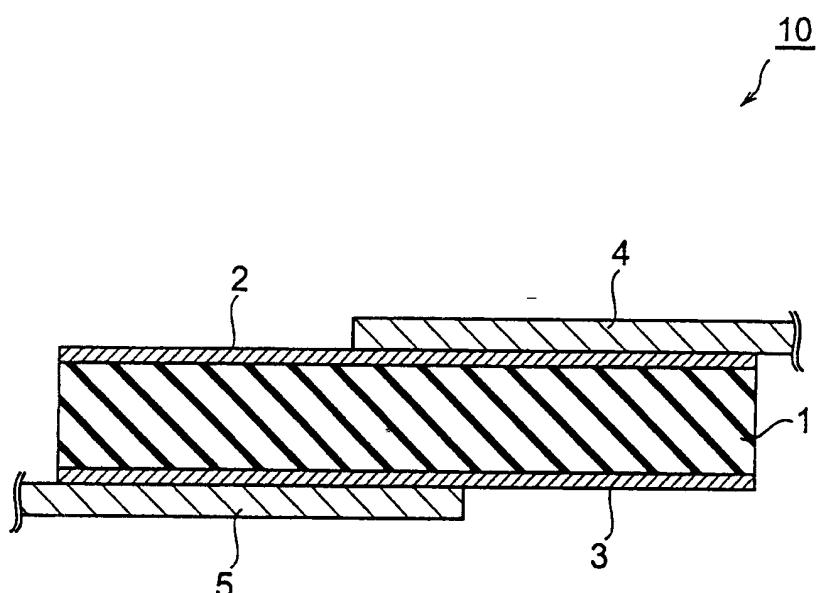


图 4

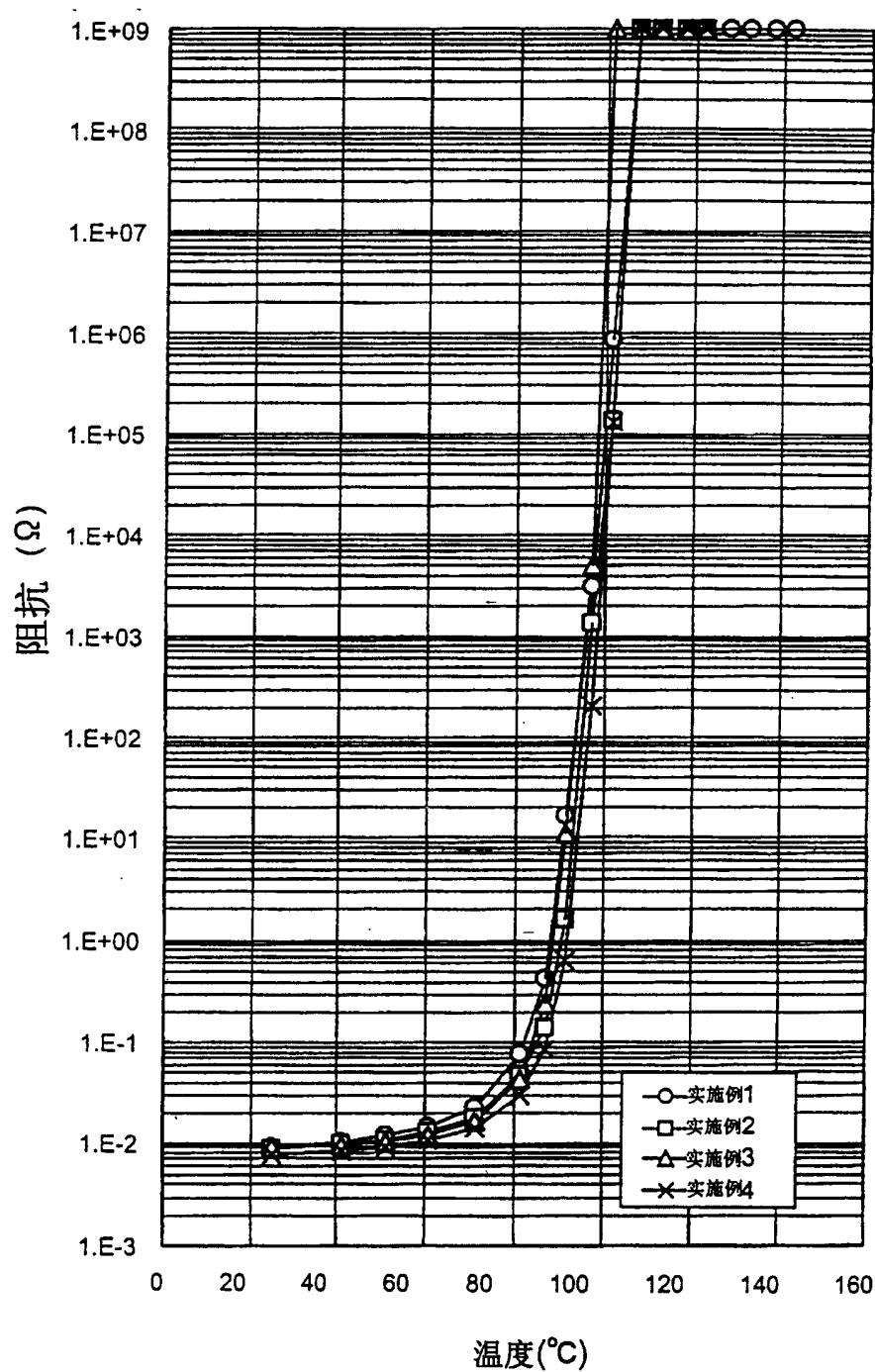


图 5

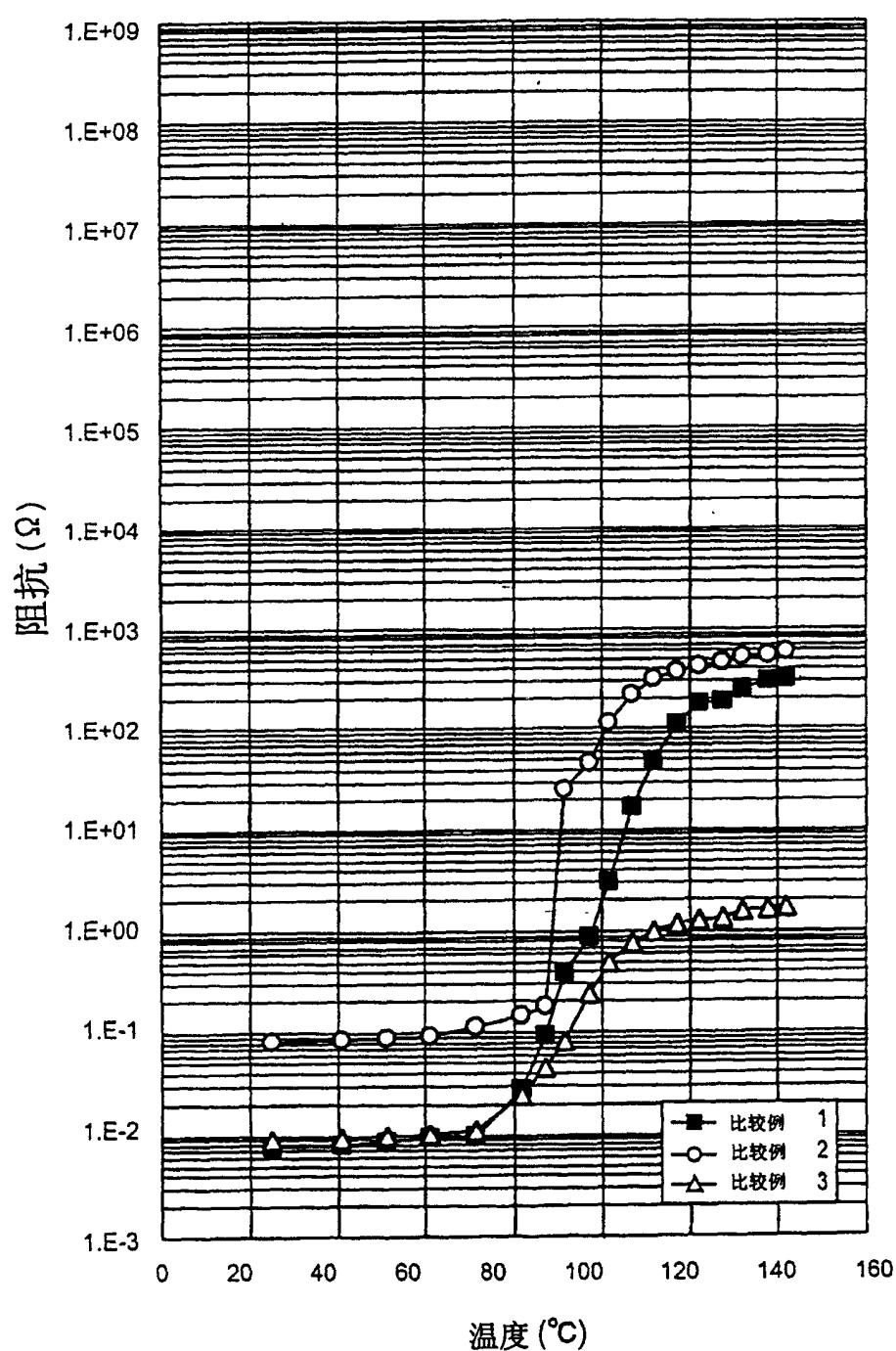


图 6

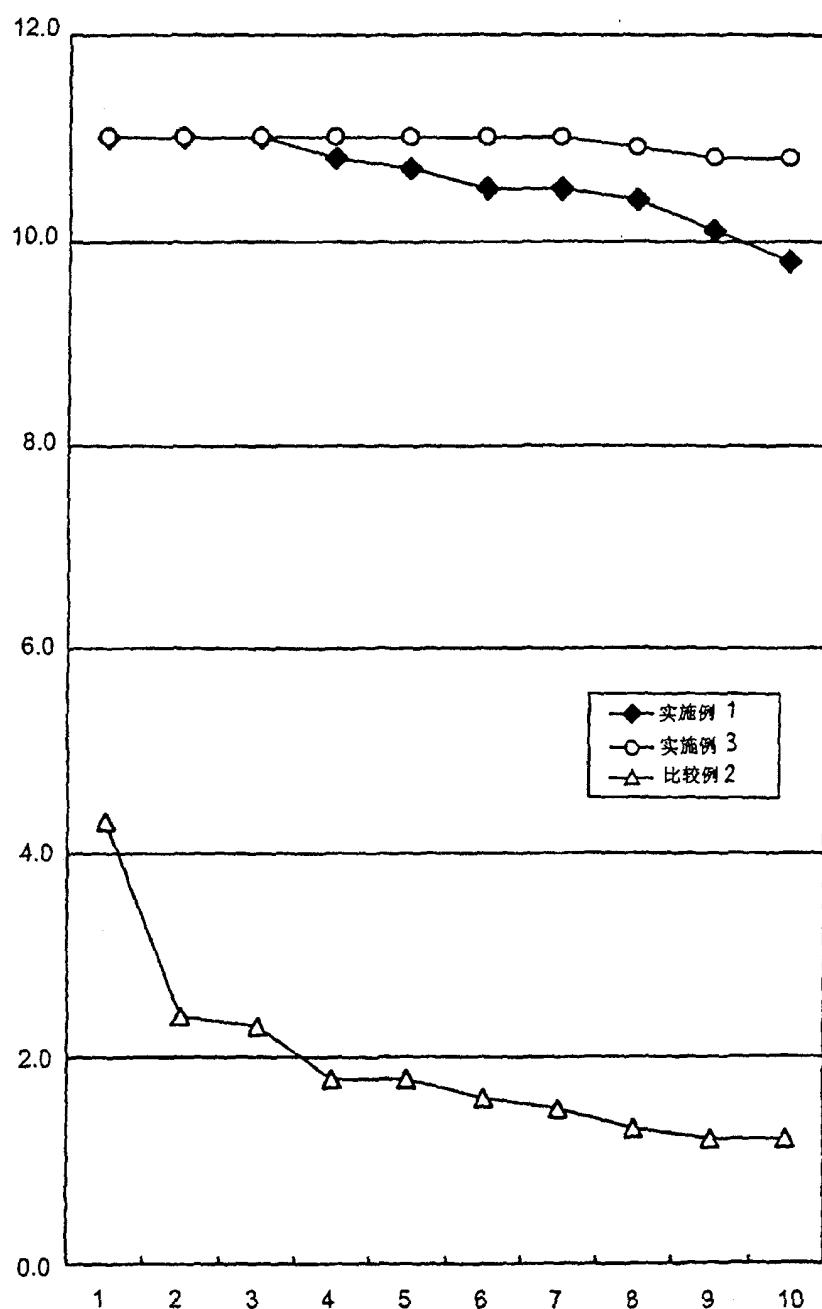


图 7