

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-531078

(P2013-531078A)

(43) 公表日 平成25年8月1日(2013.8.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 27/12 (2006.01)	C O 8 L 27/12	3 K O 9 2
C08L 27/16 (2006.01)	C O 8 L 27/16	4 H O 1 7
C08L 33/06 (2006.01)	C O 8 L 33/06	4 J O O 2
C08K 3/36 (2006.01)	C O 8 K 3/36	
C08K 3/04 (2006.01)	C O 8 K 3/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-506255 (P2013-506255)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成23年4月20日 (2011.4.20)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成24年10月17日 (2012.10.17)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/033149		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02011/133614		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成23年10月27日 (2011.10.27)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	12/764, 185		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成22年4月21日 (2010.4.21)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001243
			特許業務法人 谷・阿部特許事務所
		(72) 発明者	ビンス アランチョ
			イギリス ビーエス32 Oビーエヌ ブ
			リストル ブラッドレイ ストーク フォ
			ックスフィールド アベニュー 3
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー厚膜封止材および安定性が向上したP T C炭素系

(57) 【要約】

本発明は、有機溶媒中に溶解させた熱可塑性フルオロポリマー樹脂およびアクリル樹脂を含むポリマー厚膜封止材組成物に関する。堆積された封止材組成物は、すべての溶媒を除去して封止材を形成するのに十分な時間およびエネルギーで処理される。本発明はさらに、P T Cヒーター回路中、特にミラーヒーターおよびシートヒーター用途のP T Cヒーター回路中に封止材を形成するための封止材組成物の使用に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 第 1 の有機溶媒中に溶解させた 30 ~ 60 重量%の熱可塑性フルオロポリマー樹脂を含む第 1 の有機媒体であって、前記重量パーセントは前記第 1 の有機媒体の全重量を基準としている、第 1 の有機媒体と；

(b) 第 2 の有機溶媒中に溶解させた 10 ~ 50 重量%のアクリル樹脂を含む第 2 の有機媒体であって、前記重量パーセントは前記第 2 の有機媒体の全重量を基準としている、第 2 の有機媒体と、
を含むポリマー厚膜封止材組成物。

【請求項 2】

前記熱可塑性フルオロポリマー樹脂が、ポリフッ化ビニリデンホモポリマーまたはポリフッ化ビニリデン系コポリマーであり、前記アクリル樹脂がメタクリル酸メチルコポリマーである、請求項 1 に記載のポリマー厚膜封止材組成物。

【請求項 3】

前記熱可塑性フルオロポリマー樹脂がポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレンコポリマーである、請求項 2 に記載のポリマー厚膜封止材組成物。

【請求項 4】

ヒュームドシリカをさらに含む、請求項 1 に記載のポリマー厚膜封止材組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の封止材組成物から形成された封止材を含む、正温度係数加熱回路。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の封止材組成物から形成された封止材を含む正温度係数加熱回路を有する、ヒーター。

【請求項 7】

ミラーヒーターまたはシートヒーターの形態である、請求項 6 に記載のヒーター。

【請求項 8】

前記正温度係数加熱回路が：

(i) 約 125 cc / 100 g カーボンブラック以下の DBP 吸収量を有する 15 ~ 30 重量%のカーボンブラックと；

(ii) 10 ~ 40 重量%の塩素化無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂と；

(iii) 前記樹脂を可溶化することができる有機媒体と

を含む正温度係数組成物を含み、前記組成物を加熱して前記有機媒体が除去され、それによって正温度係数炭素抵抗器が形成されており、前記封止材によって前記正温度係数炭素抵抗器が封止されている、請求項 7 に記載のヒーター。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリマー厚膜封止材組成物に関する。本発明の組成物から製造された封止材は、電気素子を保護するため、特に自己調整ヒーター回路中に使用するための正温度係数炭素抵抗器を封止するための種々の電子用途に使用することができる。

【背景技術】**【0002】**

封止材は、電気素子の保護のために長い間使用されている。正温度係数 (PTC) 回路は、典型的には自己温度調節回路として、たとえば自動車ミラーヒーターおよびシートヒーターにおいて使用される。これらは外部サーモスタットの代わりに使用される。これらはこれらの種類の用途に長年使用されているが、PTC 回路の性能は、典型的には抵抗シフト安定性、電源オン / オフサイクルの不一致、およびそれらの環境に対する感受性の結果として生じる性能上の問題を有する。これらすべての問題は、機能性 PTC 回路に対し

10

20

30

40

50

て悪影響を与える場合がある。本発明の目的の１つは、これらの問題を軽減し、より効率的で信頼性の高いＰＴＣ回路を高い安定性で製造することである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

本発明は：

（ａ）第１の有機溶媒中に溶解させた３０～６０重量％の熱可塑性フルオロポリマー樹脂を含む第１の有機媒体であって、重量パーセントは第１の有機媒体の全重量を基準としている、第１の有機媒体と；

（ｂ）第２の有機溶媒中に溶解させた１０～５０重量％のアクリル樹脂を含む第２の有機媒体であって、重量パーセントは第２の有機媒体の全重量を基準としている、第２の有機媒体と、

を含むポリマー厚膜封止材組成物に関する。

【課題を解決するための手段】

【０００４】

ある実施形態においては、熱可塑性フルオロポリマー樹脂は、ポリフッ化ビニリデンホモポリマーまたはポリフッ化ビニリデン系コポリマーである。このような実施形態の１つでは、熱可塑性フルオロポリマー樹脂は、ポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレンコポリマーである。ある実施形態のアクリル樹脂はメタクリル酸メチルコポリマーである。

【０００５】

本発明は、さらに、ＰＴＣヒーター電気回路中、特に、ミラーヒーターおよびシートヒーター用途のＰＴＣ回路中に封止材を形成するための封止材の使用に関する。本発明は、そのような封止材を含むヒーターを提供する。本発明の封止材がＰＴＣ回路の安定性を改善することが見いだされた。

【発明を実施するための形態】

【０００６】

本発明は、電気回路中、特にＰＴＣ加熱回路中に封止材を形成するために使用されるポリマー厚膜封止材組成物に関する。封止材層を能動ＰＴＣ炭素抵抗器上に印刷して乾燥させることで、ＰＴＣ抵抗器の封止および保護が行われる。

【０００７】

ポリマー厚膜（ＰＴＦ）封止材組成物は、それぞれがポリマー樹脂および溶媒を含む２つの有機媒体で構成される。さらに、組成物を改善するために、粉末および印刷助剤を加えることができる。

【０００８】

有機媒体

第１の有機媒体は、第１の有機溶媒中に溶解させた熱可塑性フルオロポリマー樹脂で構成される。フルオロポリマー樹脂は、電気素子、たとえばＰＴＣ炭素層と下にある基板との両方に対して良好な接着性が得られる必要がある。電気素子の性能に適合し、その性能に悪影響を与えないものでなくてはならない。一実施形態においては、熱可塑性フルオロポリマー樹脂は第１の媒体の全重量の３０～６０重量％である。別の一実施形態においては、熱可塑性フルオロポリマー樹脂は第１の媒体の全重量の３５～５５重量％であり、さらに別の一実施形態においては、熱可塑性フルオロポリマー樹脂は第１の媒体の全重量の４７～５３重量％である。ある実施形態においては、熱可塑性フルオロポリマー樹脂は、ポリフッ化ビニリデンホモポリマーまたはポリフッ化ビニリデン系コポリマーである。このようなポリフッ化ビニリデン系コポリマーの１つは、ポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレンコポリマーである。

【０００９】

第２の有機媒体は、第２の有機溶媒中に溶解させたアクリル樹脂で構成される。一実施形態においては、アクリル樹脂は第２の媒体の全重量の１０～５０重量％である。別の

10

20

30

40

50

実施形態においては、アクリル樹脂は第2の媒体の全重量の20～40重量%であり、さらに別の実施形態においてはアクリル樹脂は第2の媒体の全重量の25～35重量%である。一実施形態においては、アクリル樹脂はメタクリル酸メチルコポリマーである。

【0010】

ポリマー樹脂は、典型的には機械的混合によって有機溶媒に加えられて、媒体が形成される。ポリマー厚膜組成物中に使用すると好適な溶媒は、当業者に認識されており、アセテート類およびテルペン類、たとえば、カルピトールアセテートおよび - または - テルピネオール、あるいはそれらと、他の溶媒、たとえばケロシン、ジブチルフタレート、ブチルカルピトール、ブチルカルピトールアセテート、ヘキシレングリコール、ならびに高沸点アルコールおよびアルコールエステルとの混合物が挙げられる。さらに、基板上に塗布した後の迅速な効果を促進するために揮発性液体を含んでもよい。本発明の多くの実施形態においては、グリコールエーテル類、ケトン類、エステル類、および類似の沸点(180～250の範囲内)の他の溶媒などの溶媒、ならびにそれらの混合物を使用することができる。これらおよびその他の溶媒の種々の組み合わせを配合して、所望の粘度および揮発性の要求が得られる。使用される溶媒は、樹脂を可溶化する必要がある。第1の溶媒および第2の溶媒は、異なっても同じでもよい。

10

【0011】

典型的には、第1の媒体は、PTF封止材組成物の全重量の70～97重量%であり、第2の媒体は、PTF封止材組成物の全重量の3～30重量%である。一実施形態においては、第1の媒体は、PTF封止材組成物の全重量の80～96重量%であり、第2の媒体は、PTF封止材組成物の全重量の4～20重量%である。

20

【0012】

粉末

接着性を改善し、レオロジーを変化させ、低剪断粘度を増加させ、それによって印刷性を改善するために、種々の粉末をPTF封止材組成物に加えてもよい。このような粉末の1つはヒュームドシリカである。

【0013】

PTF封止材組成物の塗布

PTF封止材組成物は、「ペースト」とも呼ばれ、典型的には、気体および水分が不透性であるポリエステルなどの基板上に堆積される。基板は、プラスチックシートと、場合によりその上に堆積された金属層または誘電体層との組み合わせでできた複合材料のシートであってもよい。

30

【0014】

PTF封止材組成物の堆積は、典型的にはスクリーン印刷によって行われるが、ステンシル印刷、シリンジ塗布、またはコーティング技術などの他の堆積技術を使用することもできる。スクリーン印刷の場合、スクリーンのメッシュサイズによって、堆積される厚膜の厚さが制御される。

【0015】

一般に、厚膜組成物は、組成物に適切な電気的機能特性を付与する機能相を含む。機能相は、機能相の担体として機能する有機媒体中に分散した電気的機能性粉末を含む。一般に、組成物を焼成することで、有機媒体のポリマーおよび溶媒の両方が焼失し、電気的機能特性が付与される。しかし、ポリマー厚膜の場合、有機媒体のポリマー部分は、乾燥後に組成物の一体部分として残存する。焼成前、処理条件は、厚膜技術の当業者に周知の乾燥、硬化、リフローなどの任意選択的な熱処理を含んでもよい。

40

【0016】

PTF封止材組成物は、すべての溶媒を除去するために必要な時間および温度で処理される。たとえば、堆積された厚膜は、140の熱に典型的には10～15分間曝露することによって乾燥される。

【0017】

PTC加熱回路

50

P T F 封止材組成物は、P T C 加熱回路中の P T C 抵抗器の封止材として使用される。一実施形態においては、この P T C 抵抗器は P T C カーボンブラックで構成される。このようなカーボンブラック抵抗器の 1 つが、D o r f m a n の米国特許第 5 , 7 1 4 , 0 9 6 号明細書に開示されている。この P T C カーボンブラック抵抗器は：

(i) 約 1 2 5 c c / 1 0 0 g カーボンブラック以下の D B P 吸収量を有する 1 5 ~ 3 0 重量 % のカーボンブラックと；

(i i) 1 0 ~ 4 0 重量 % の塩素化無水マレイン酸グラフトポリプロピレン樹脂と；

(i i i) 樹脂を可溶化することができる有機媒体とを含む正温度係数組成物をスクリーン印刷することによって形成され、この組成物を加熱して有機媒体を除去することによって正温度係数炭素抵抗器が形成される。

10

【 0 0 1 8 】

次に、正温度係数炭素抵抗器が封止されるように、P T F 封止材組成物が P T C 炭素抵抗器上にスクリーン印刷され、乾燥されて、封止材が形成される。D o r f m a n の米国特許第 5 , 7 1 4 , 0 9 6 号明細書において指摘されているように、低構造 (l o w s t r u c t u r e) カーボンブラックが好ましい。低構造を定量化するために使用される一般的な試験の 1 つは、フタル酸ジブチル (D B P) 油の吸収量であり、1 0 0 グラムのカーボンブラック当たりに吸収される油の c c 数で測定される。

【 実施例 】

【 0 0 1 9 】

実施例 1

20

P T F 封止材組成物を以下の方法で調製した。第 1 の有機媒体の媒体 A は、5 0 . 0 重量 % の K Y N A R (登録商標) 9 3 0 1 (A r k e m a I n c . , P h i l a . , P a . より入手) ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレンコポリマー樹脂を 5 0 . 0 重量 % のカルビトールアセテート (E a s t m a n C h e m i c a l , K i n g s p o r t , T e n n . より入手) 有機溶媒と混合することによって調製した。樹脂の分子量は約 2 0 , 0 0 0 であった。この混合物を 9 0 で 1 ~ 2 時間加熱して、すべての樹脂を溶解させた。第 2 の有機媒体の媒体 B は、メタクリル酸メチル樹脂である 3 0 . 0 % の E l v a c i t e (登録商標) 2 0 0 8 アクリル樹脂 (I C I A c r y l i c s , I n c . , 現在は L u c i t e I n t e r n a t i o n a l , I n c . より入手) を、カルビトールアセテートと - テルピネオール有機溶媒との 5 0 / 5 0 混合物に加えることによって製造した。この混合物を 9 0 で 1 ~ 2 時間加熱攪拌して、すべての樹脂を溶解させた。これら 2 つの媒体を以下に示す重量 % 比で混合した。以下に示す重量 % でヒュームドシリカ (C a b o t C o r p . , B o s t o n , M a s s . より入手) 、シリコーン印刷助剤、およびさらなるカルビトールアセテート溶媒も加えた。

30

【 0 0 2 0 】

組成物の重量 % を基準とした組成は以下の通りであった。

【 0 0 2 1 】

【 表 1 】

8 6 . 0 4 重量 %	媒体 A
5 . 8 1	媒体 B
0 . 9 3	ヒュームドシリカ
0 . 2 4	シリコーン印刷助剤
6 . 9 8	カルビトールアセテート溶媒

40

【 0 0 2 2 】

この組成物を遊星型ミキサー上で 3 0 分間混合した。次に組成物を 3 本ロールミルに移し、そこで 1 5 0 p s i で 1 パスを行って、P T F 封止材組成物を製造した。

【 0 0 2 3 】

50

次に以下のようにして P T C 回路を製造した。Du P o n t 銀ペースト 5 0 6 4 (本件特許出願人) を使用し 2 8 0 メッシュステンレス鋼スクリーンを使用して、一連のインターデジタル構造の銀線パターンを印刷した。パターン化された線を、強制空気ボックスオープン中 1 4 0 で 1 5 分間乾燥させた。次に、Du P o n t P r o d u c t 7 2 8 2 P T C 炭素 (本件特許出願人) を用いて標準的な P T C 回路パターンを重ね刷りして、インターデジタル構造の 5 0 6 4 銀端子を有する幅広の形状の抵抗器を形成した。これを、2 8 0 メッシュステンレス鋼スクリーンを用いて印刷した。P T C 炭素を強制空気ボックスオープン中 1 4 0 で 1 5 分間乾燥させた。最後に、前述と同じスクリーンを使用して P T C パターン上に封止材組成物をスクリーン印刷し、1 4 0 で 1 5 分間乾燥させた。回路を 9 0 で 2 4 時間維持した後の P T C 回路の抵抗シフトを測定し、結果を表 1 に示している。パワーサイクリングのシフトも測定した。パワーサイクリングは、1 2 ボルトを 1 5 分間印加することによって行い、次に電力を 4 5 分間除去した。これを 1 時間ごとに繰り返し、パワーオンサイクル中の平衡温度を測定した。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 2 4 】

比較例 1

厳密に実施例 1 に記載されるように P T C 回路を製造した。封止材組成物を使用しなかったことが唯一の違いである。この P T C 回路の性質を表 I にまとめている。

【 0 0 2 5 】

【表 2】

20

表 I

	抵抗シフト 90℃において 24 時間	パワーサイクリングシフト (20 サイクル)
実施例 1	-3.0%	2℃のシフト
比較例 1 (封止材なし)	-13.0%	10℃のシフト

【 0 0 2 6 】

30

封止材によって得られる性能の改善は、表 I に示される結果から明らかである。封止材なしで観察された抵抗シフトは、封止材を有する場合の 4 倍を超えている。パワーサイクリングを行った場合、封止材なしの場合の平衡温度は、サイクルごとに上昇し続けたが、封止されたヒーター回路は良好な温度安定性を示している。さらに、7 0 における抵抗の室温における抵抗に対する比によって測定される P T C 効果の大きさは、実施例 1 の P T C 回路において、比較例 1 の P T C 回路よりも約 2 0 % 高く、このことは封止材を使用した場合に見られる改善をさらに裏付けている。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/033149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L27/16 C09D127/16 H01C1/034 H01C7/02 H05B3/84
 B60N2/56
 ADD. C08L33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C09D H01C H05B B60N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 505 117 A1 (ARKEMA [FR]) 9 February 2005 (2005-02-09) claims; examples -----	1-3,5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2011

Date of mailing of the international search report

15/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Enrique de Los Arcos

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/033149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1505117	A1	09-02-2005	CN
			1616564 A
			18-05-2005
			JP
			2005054185 A
			03-03-2005

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 L	51/00	(2006.01)	C 0 8 L 51/00	
H 0 5 B	3/14	(2006.01)	H 0 5 B 3/14	A
C 0 9 K	3/10	(2006.01)	C 0 9 K 3/10	E
C 0 8 L	33/12	(2006.01)	C 0 9 K 3/10	Q
			C 0 9 K 3/10	M
			H 0 5 B 3/14	E
			C 0 8 L 33/12	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジェイ ロバート ドーフマン
 アメリカ合衆国 2 7 7 1 3 ノースカロライナ州 ダーラム スティンハースト ドライブ 5
 0 7

F ターム(参考) 3K092 PP15 QA05 QB54 QC20
 4H017 AA04 AA27 AB01 AB12 AE05
 4J002 BD12W BD14W BG00X BG06X BN03Y DA037 DJ016 FD207 FD346 GJ02
 GQ00 HA05