

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08L 101/12

(11) 공개번호 특2000-0035497
(43) 공개일자 2000년06월26일

(21) 출원번호	10-1999-0050799
(22) 출원일자	1999년11월16일
(30) 우선권주장	9/193,471 1998년11월16일 미국(US)
(71) 출원인	에머슨 일렉트릭 컴파니 그린 데니스 제이. 미합중국 미주리주 세인트 루이스시 웨스트 프러리산트 아바뉴 8000 (우 : 63136)
(72) 발명자	자오, 라이렌 미국오하이오주44907맨스필드아파트먼트#14렉싱턴애비뉴1632 카드키카, 프라사드에스 미국오하이오주44273세빌레블루스푸루스코트200
(74) 대리인	이상섭, 나영환

심사청구 : 없음

(54) 고전압 PTC 장치용 전도성 중합체 재료

요약

본 발명은 높은 가능출력을 가지고 가정용 교류 전선에 존재하는 것과 같은 110 내지 130 볼트 이상의 교류 전압에서 작동할 수 있는 중합체 PTC 조성물과 PTC 전기 장치를 제공한다. 이 중합체 조성물은 10^4 내지 10^5 의 높은 PTC 효과와 25℃에서 100 Ωcm 이하, 바람직하게는 10 Ωcm 이하의 낮은 초기 비저항을 나타내며 결과적으로 25℃에서 500 mΩ이하, 바람직하게는 약 7.5 내지 약 200 mΩ, 일반적으로는 약 10 내지 100 mΩ의 저항을 가지는 PTC 전기 장치가 생성된다. 본 발명의 장치는 스위칭 온도에 도달한 후, 4시간 이상, 바람직하게는 24시간 이상 동안 단락없이 110 내지 130 VAC 이상의 전압에 견딜 수 있다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 2 개의 금속 전극 사이에 개재된 본 발명의 중합체 PTC 조성물을 포함하는 PTC 칩을 도시한 개략도이다.

도 2는 2 개의 부착된 단자와 도 1의 PTC 칩을 포함하는 본 발명에 의한 PTC 장치의 일 실시양태의 개략도이다.

도 3은 35 부피%의 카본 블랙을 포함하는 전형적인 나일론-12 조성물의 PTC 거동을 도시한 그래프로서, 도면중 $R_{\text{피이크}}$ 는 저항 대비 온도 곡선의 피이크에서의 저항이고, R_{25} 는 실온(25℃)에서의 저항이다.

도 4는 전도성 나일론-12 장치의 전형적인 저항 대비 온도 곡선으로 도시한 그래프이다.

도 5는 전도성 나일론-12 장치의 가열과 냉각 시의 전형적인 저항 대비 온도 곡선을 도시한 그래프이다.

도 6은 전형적인 전도성 나일론-12 재료의 열팽창 거동을 도시한 그래프이다.

도 7은 교류 전압의 함수로서 실시예 1 및 2의 장치의 생존율을 도시한 그래프이다.

도 8은 130볼트의 교류 전압에서 스톱시간의 함수로서 실시예 1 및 2의 장치의 생존율을 도시한 그래프이다.

도 9는 130볼트의 교류 전압에서 스톱시간의 함수로서 실시예 1 및 2의 장치의 저항 증가율을 도시한 그래프이다.

도 10은 130볼트의 교류 전압에서 스위치 사이클 수의 함수로서 실시예 1 및 2의 장치의 저항 증가율을 도시한 그래프이다.

도 11은 실시예 2에 대한 장치의 교류 전압의 함수로서 스위치 시간의 길이를 도시한 그래프이다.

도 12는 실시예 3의 장치에 의해 보호되는 세척기 모터의 전류 프로파일을 도시한 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로 중합체 정 온도 계수(PTC) 조성물과 PTC 전기장치에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 중합체 PTC 전기 장치에 관한 것인데, 이것은 높은 전압 가능출력(capability)을 가지며, 예컨대, 가정용 교류 전선에 존재하는 전압과 같이 110 내지 130 볼트 이상의 교류전압에서 작동할 수 있다. 이러한 장치는 과온 혹은 과전류 서지에 의해 야기되는 것과 같은 손상으로부터 교류 모터를 보호할 수 있는 자가 리셋 센서로서 유용하다.

정 온도 계수(PTC) 효과를 나타내는 전도성 중합체 조성물을 포함하는 전기 장치는 전자 산업 분야에 공지되어 있으며, 항온 가열기, 열 센서, 과전류 조절기 및 저전력 회로 보호기를 비롯한 많은 용도를 갖는다. 전형적인 전도성 중합체 PTC 조성물은 카본 블랙, 흑연 절단 섬유, 니켈 입자 또는 은 플레이크와 같은 전도성 충전제의 분산물을 함유하는 결정질 또는 반-결정질 열가소성 수지(예: 폴리에틸렌) 또는 비정질 열경화성 수지(예: 에폭시 수지)의 매트릭스를 포함한다. 일부의 조성물은 비-전도성 충전제, 예컨대, 금속 산화물, 난연제, 안정화제, 항산화제, 항오존화제, 가교제 및 분산제를 추가로 함유한다.

저온(예: 실온)에서, 중합체 PTC 조성물은 연속된 구조를 가지고 있어 낮은 비저항을 제공하면서 전류의 전도 통로를 부여한다. 그러나, 그 조성물을 포함하는 PTC 장치가 가열되거나 과전류가 장치를 전이 온도까지 자체가열시키는 경우, 막대한 열 팽창으로부터 형성된 덜 정돈된 중합체 구조물은 높은 비저항을 나타낸다. 예를 들면 PTC 전기 장치에서 이러한 높은 비저항은 부하 전류를 제한하여 회로를 단락시킨다. 본 명세서에서, T_s 는 'PTC 효과' (비저항의 급격한 증가)가 발생하는 '스위칭' 온도를 의미한다. 저항 대비 온도 곡선의 형태로 작도하였을 때 비저항 변화의 첨예도는 '직각도(squareness)'로서 표현되는데, 즉, T_s 에서 곡선이 더욱 수직일수록 낮은 값으로부터 최대값까지 비저항이 변화하는 온도 범위는 더 작아짐을 의미한다. 장치를 낮은 온도 값까지 냉각시킬 경우, 비저항은 이론적으로 그 이전의 값으로 복귀한다. 그러나, 실제로, 중합체 PTC 조성물의 저온 비저항은 저온-고온-저온 사이클이 증가함에 따라서 점차로 증가할 수 있고, 이러한 전기적 불안정 효과는 '라체팅(ratcheting)'으로 알려져 있다. 화학물질 또는 방사선 조사에 의한 전도성 중합체의 가교 반응 또는 무기 충전제 혹은 유기 첨가제의 첨가가 전기적 안정성을 향상시키기 위해 통상 사용되고 있다.

전도성 PTC 중합체 조성물의 제조에 있어서, 가공 온도는 중합체의 용점을 20°C 이상 초과하는 경우가 많고, 그 결과 중합체는 성형 과정에서 약간의 분해 또는 산화를 일으킬 수 있다. 또한, 일부의 장치는 고온 및/또는 고전압하에 열적 불안정성을 나타내므로, 중합체의 노화를 유발할 수 있다. 따라서, 무기 충전제 및/또는 항산화제 등을 사용하여 열 안정성을 향상시킬 수 있다.

중합체 PTC 재료는 과온 혹은 과전류 서지에 의해 야기된 손상으로부터 장치를 보호하는 자가 조절 가열기와 자가 리셋 센서 같은 다양한 응용분야에 이용되어왔다. 회로 보호를 위해, 중합체 PTC 장치는 정상적으로 자가 리셋할 수 있고, 25°C 에서 낮은 비저항($10\Omega\text{cm}$ 이하)을 가지며, 적당히 높은 PTC 효과(10^3 이상)를 가짐으로써 대부분의 용도에서 16 내지 20 볼트의 직류전압에 견딜 수 있어야 한다. 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌(PE)계 전도성 재료는 이러한 낮은 직류전압 이용분야에서 널리 연구되고 사용되어 왔다. 그러나 실용 교류 전류가 156 내지 184 볼트의 직류 전압에 상응하는 피크를 가질 수 있는 교류 전선에 존재하는 110 내지 130 교류 전압('전선' 전압)과 같은 보다 더 높은 전압에서 작동할 수 있는 중합체 PTC 센서 장치는 현재 없는 상태이다. 110 내지 130 교류전압(VAC)에 견딜 수 있는 중합체 PTC 장치는 과온 혹은 과전류 서지에 의해 야기된 손상으로부터 교류 모터를 보호할 수 있는 자가 리셋 센서로서 매우 유용할 것이다. 특히, 그런 높은 전압 커패시티를 가진 중합체 PTC 장치는 식기세척기, 세척기, 냉장고 등의 가정용 가전제품의 모터를 보호하는데 유용할 것이다.

폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아미드(나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10 과 나일론-11), 폴리에스테르 및 에폭시를 포함하는 중합체 매트릭스를 가지는 다양한 전도성 재료들이 직류 전압 이용분야에서 연구되어 왔지만 이들 중합체의 대부분은 충분히 높은 PTC 효과와 매우 높은 전압의 보호 장치로서 요구되는 낮은 비저항을 나타내지 못했다. 예컨대, 미국 특허 제4,304,987호에 인용된 전도성 나일론-11 조성물은 10배 이하의 스위칭 온도(T_s)에서 저항변화를 나타냈다. 미국 특허 제5,580,493호 및 5,582,770호에 개시된 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌과 부틸 아크릴레이트(EBA)의 공중합체의 중합체 블렌드를 포함하는 전도성 PTC 조성물은 낮은 비저항($1\Omega\text{cm}$)과 최고 100볼트의 직류 전압 가능출력을 나타내지만 여전히 전형적인 전선 전압인, 110 내지 130 교류전압을 견디는 데 요구되는 가능출력이 부족하다.

본 발명자들은 최근, 나일론-12 및/또는 나일론-11계 전도성 재료를 포함하는 고온 중합체 PTC 조성물과 PTC 전기 장치를 각각 1996년 10월 8일과 1998년 3월 24일자로 출원된 미국 특허 출원번호 08/729,822호와 09/046,853호에 개시하였다. 이들 특허 출원 각각의 개시사항은 본원에 전적으로 참고로 인용하였다. 이 나일론-12와 나일론-11 중합체 PTC 조성물은 각각 125°C 이상 혹은 150°C 이상의 매우 높은 스위칭 온도를 가지며 스위칭 온도에서의 비저항이 25°C 에서의 비저항의 10^3 배 이상, 대개는 10^4 배 이상이다. 많은 조성물은 160°C 이상의 스위칭 온도를 나타냈다. 게다가, 몇몇 조성물과 이 조성물로부터 제조된 장치는 한 사이클에 대해 단락없이, 약 $1\Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항과 직류 약 100 볼트의 높은 전압 가능출력을 가졌다.

전술한 사항을 고려하면, 가전제품 등의 장치에 이용되는 교류 모터를 보호할 목적으로, 높은 PTC 효과를 나타내고, 낮은 초기 비저항을 가지며, 상당한 전기적, 열적 안정성을 나타내고, 110 내지 130 이상의 교류 전압 같이 매우 높은 전압에 견딜 수 있는 중합체 PTC 조성물과 이들을 포함하는 PTC 장치를 개발할

필요가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 교류 110 내지 130 볼트 이상의 높은 전압 가능출력을 가지는 중합체 PTC 조성물과 PTC 전기장치를 제공한다. 특히 중합체 조성물은 또한 높은 PTC 효과(스위칭 온도에서의 비저항은 25°C에서의 10^4 내지 10^5 배 이상임)와 25°C에서 낮은 초기 비저항(바람직하게는 $10\Omega\text{cm}$ 이하, 더 바람직하게는 $5\Omega\text{cm}$ 이하)을 나타낸다. 이러한 중합체 PTC 조성물을 포함하는 PTC 전기장치는 원하는 디자인 외형을 가지고, 바람직하게는 25°C에서 500 mΩ 이하의 저항(바람직하게는 약 5 내지 500 mΩ, 더 바람직하게는 약 7.5 내지 200 mΩ, 일반적으로는 약 10 내지 100 mΩ)을 가지며, 스위칭 온도에 도달한 후, 4시간 이상, 바람직하게는 24시간 이상 동안 단락없이 110 내지 130 VAC 이상의 전압에 견딜 수 있다.

상기의 특징을 나타내는 본 발명의 중합체 PTC 조성물은 결정질 혹은 반결정질 중합체, 입자 전도성 충전제 및 무기 첨가제, 그리고 임의 성분인 산화방지제를 포함하여 열적, 기계적 및 전기적 안정성을 향상시킨다. 이 조성물은 가교 혹은 비가교되어 본 발명의 PTC 전기장치에 사용 전후 전기적 안정성을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는, 조성물의 중합체 성분은 100 내지 200°C의 용점을 가지며 PTC 조성물은 용점 내지 용점보다 10°C 낮은 온도 범위에서 열팽창계수가 4.0×10^{-4} 내지 2.0×10^{-3} 이다.

전도성 입자 충전제는 아래에서 추가로 논의하는 바와 같이 카본블랙, 흑연, 금속입자 혹은 이들의 혼합물일 수 있다. 무기 첨가제는 바람직하게는 산화마그네슘, 산화아연, 산화알루미늄, 탄산칼슘, 알루미늄 3수화물 등이다.

본원 발명자들은 예컨대, 조성물의 중합체 성분으로서 나일론-12 및/또는 나일론-11을 함유하는 PTC 조성물이 상기 언급된 기준 조건, 즉, 높은 전압 가능출력을 나타내는 중합체 조성물의 특징인 높은 PTC 효과와 낮은 초기 비저항을 충족시킨다는 것을 발견하였다. 게다가 나일론-12 및/또는 나일론-11 조성물을 포함하는 PTC 전기장치는 25°C에서 약 5 내지 약 500 mΩ, 바람직하게는 약 7.5 내지 200 mΩ, 더 바람직하게는 약 10 내지 약 100 mΩ의 만족할 만한 장치 저항을 나타내며, 이러한 장치는 스위칭 온도에 도달한 후, 최고 24시간 동안 단락없이 110 내지 130 VAC 이상에 견딜 수 있다.

본 발명의 PTC 전기장치는 높은 전압 가능출력을 가지고 있어 전선 전류 전압에서 작동하는 장치가 과열 및/또는 과전류 서지되는 것으로부터 보호한다. 장치는 특히 AC 모터용, 즉, 식기세척기, 세척기, 냉장고 등의 가전제품의 자가 리셋 센서로서 유용하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 고전압 커패시티 중합체 PTC 장치는 결정질 혹은 반결정질 중합체, 입자 전도성 충전제, 무기 첨가제 그리고, 임의 성분인 산화방지제를 포함하는 전도성 중합체 조성물을 포함한다. 고전압 커패시티 중합체 조성물에 대한 기준 조건은 (i) 높은 PTC 효과, (ii) 25°C에서의 낮은 초기 비저항 및 (iii) 전기적 및 열적 안정성을 유지함과 동시에 110 내지 130 VAC 이상의 전압에 견딜 수 있는 가능출력이다. 본 명세서에 사용된 용어 '높은 PTC 효과'는 실온(대개, 25°C)에서의 조성물 비저항의 10^4 내지 10^5 배 이상인, 스위칭 온도에서의 조성물 비저항을 말한다. 조성물이 스위칭 되어 더욱 높은 비저항 상태로 되는 온도에 대해서 특별한 요구 조건은 없다. 말하자면, PTC 효과의 크기는 스위칭 온도보다 더 중요한 것으로 확인되어 왔다.

본 명세서에서 사용된 용어 '낮은 초기 비저항'은 아래에서 추가로 논의하는 바와 같이, 적당한 디자인 외형과 크기를 가지면서, 초기 조성물 비저항이 25°C에서 $100\Omega\text{cm}$ 이하, 바람직하게는 $10\Omega\text{cm}$ 이하, 더 바람직하게는 $5\Omega\text{cm}$ 이하, 특별한 경우에 $2\Omega\text{cm}$ 이하이며, 따라서, 25°C에서 약 $500\text{m}\Omega$ 이하, 바람직하게는 약 5 내지 $500\text{m}\Omega$, 더 바람직하게는 약 7.5 내지 약 $200\text{m}\Omega$, 통상적으로 약 10 내지 약 $100\text{m}\Omega$ 인 낮은 저항을 가진 PTC 장치를 제공할 수 있는 초기 조성물 비저항을 말한다.

본 발명의 조성물의 바람직한 중합체 성분(즉, 나일론-12 및/또는 나일론-11)은 상기 참고로 인용한, 동시계류중인 미국 특허 출원번호 제08/729,822호 및 제09/046,853호에 개시되어 있다. 개시된 나일론-12 및 나일론-11계 전도성 조성물은 매우 높은 스위칭 온도(125°C 이상, 바람직하게는 140 내지 200°C 및 통상적으로 150 내지 195°C의 스위칭 온도)를 가진다. 게다가 이러한 조성물중 다수는 적당한 기하학적 디자인과 크기를 가지면서, 10^4 이상의 높은 PTC 효과, 초기 비저항이 25°C에서 $100\Omega\text{cm}$ 이하, 특별한 경우에 $10\Omega\text{cm}$ 이하이며 따라서, 약 $500\text{m}\Omega$ 이하, 바람직하게는 약 5 내지 약 $500\text{m}\Omega$, 더 바람직하게는 약 7.5 내지 약 $200\text{m}\Omega$, 통상적으로 약 10 내지 약 $100\text{m}\Omega$ 인 낮은 저항을 가진 PTC 장치를 제공한다.

전도성 중합체 조성물의 T_s 는 일반적으로 중합체 매트릭스의 용점(T_m)보다 약간 낮다. T_m 부근에서 중합체의 열팽창 계수가 충분히 높을 경우, 높은 PTC 효과가 일어날 수 있다. 또한, 중합체의 결정도가 클수록, 비저항의 급격한 상승이 일어나는 온도 범위가 더 작아지는 것으로 알려져 있다. 따라서, 결정질 중합체는 비저항 대비 온도 곡선에서 더욱 큰 '직각도', 또는 전기적 안정성을 나타낸다.

본 발명의 전도성 중합체 조성물에서 바람직한 결정질 혹은 반결정질 중합체 성분은 20% 내지 70% 범위, 바람직하게는 25% 내지 60% 범위의 결정도를 갖는다. PTC 효과가 높은 조성물을 얻기 위해서는, 중합체가 온도 100°C 내지 200°C 범위의 용점을 가지고 PTC 조성물은 T_m 내지 $T_m-10^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 약 4.0×10^4 내지 $2.0 \times 10^{-3} \text{ cm/cm}^\circ\text{C}$ 의 높은 열팽창계수 값을 갖는 것이 바람직하다. 중합체는 20°C 이상이고, 바람직하게는 T_m 보다 높고 120°C 미만인 가공 온도에서 실질적으로 분해에 대한 내성을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용하기에 적합한 나일론-12 중합체는 펜실베이니아주 필라델피아에 소재하는 엘프 아도켄 노스 아메리카 인코오포레이티드에서, 또는 사우스 캐롤라이나주 섬터에 소재하는 EMS 아메리칸 그릴론 인코오포레이티드에서, 혹은 뉴저지주 서머셋에 소재하는 홀스 아메리카 인코오포레이티드에서 각각 상표명 에

스노(Aesno)-TL, 그릴라미드(Grilamid) L20G, 베스타미드(Vestamid) L1940 및 베스타미드(Vestamid) L2140으로 구입할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 나일론-11 중합체는 상표명 베스노(Besno)-TL로 입수할 수 있다. 이들 각각의 나일론 중합체는 25% 이상의 결정도 및 170°C 이상의 T_m 을 가진다. 25°C 및 T_m 내지 $T_m-10^\circ\text{C}$ 범위내에서 상기 중합체의 열팽창계수(γ)의 예들을 하기 표 1 에 제시하였다.

또한, 본 발명의 전도성 중합체 조성물의 결정질 또는 반결정질 중합체 성분은 상기 제1 중합체 이외에, 제2 반결정질 중합체 0.5 내지 20 부피%를 함유하는 중합체 블렌드를 포함할 수 있다. 제2 반결정질 중합체로는 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머가 바람직하다. 제2 중합체는 100°C 내지 200°C 온도 범위의 용점을 가지며, T_m 내지 $T_m-10^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 25°C 하의 열 팽창 계수보다 4 배 이상 더 높은 열 팽창 계수 값을 갖는 것이 바람직하다.

나일론-12 및/또는 나일론-11과의 중합체 블렌드를 형성하기에 적합한 열가소성 엘라스토머는 오하이오주 아크론에 소재하는 어드밴스드 엘라스토머 시스템즈에서, 그리고 델라웨어주 월밍턴에 소재하는 듀폰 엔지니어링 폴리머즈에서 각각 상표명 산토프렌(Santoprene) 및 하이트렐(Hytrel) G-4074로 시판하는 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 엘라스토머이다. 이들 각각의 엘라스토머의 25°C 및 T_m 내지 $T_m-10^\circ\text{C}$ 범위에서의 열 팽창 계수는 하기 표 1 에 제시하였다.

[표 1]

중합체	에스노-TL (나일론-12)	그릴라미드 L20G (나일론-12)	산토프렌 [TPE ⁺ (폴리올레핀계)]	하이트렐-G4074 [TPE ⁺ (폴리에스테르계)]
25°C하의 γ^* (cm/cm°C)	1.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}
T_m 부근에서 γ^{**} (cm/cm°C)	5.5×10^{-4}	4.9×10^{-4}	29.2×10^{-4}	30.9×10^{-4}
* 열 팽창 계수(γ)는 열기계 분석기를 사용하여 측정된 것이다.				
** 온도 T_m 내지 $T_m-10^\circ\text{C}$ 범위내				
+ 열가소성 엘라스토머				

입자 전기 전도성 충전제는 카본 블랙, 흑연, 금속 입자 또는 이들의 배합물을 포함할 수 있다. 금속 입자로는 니켈 입자, 은 플레이크 혹은 텅스텐, 몰리브덴, 금, 백금, 철, 알루미늄, 구리, 탄탈, 아연, 코발트, 크롬, 납, 티탄 또는 주석 합금의 입자, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에만 국한되는 것은 아니다. 전도성 중합체 조성물에 유용한 이와 같은 금속 충전제는 당분야에 공지되어 있다.

비교적 낮은 비저항을 가진 고도로 구조화된 카본 블랙에 대한 매질을 사용하는 것이 바람직하다. 카본 블랙의 예로는 스텔링(Sterling) S0 N550, 벌컨(Vulcan) XC-72, 및 블랙 펄(Black Pearl) 700(모두 조지아주 노크로스에 소재하는 캐봇 코오포레이션에서 시판함)이 있다. 스텔링 S0 N550과 같은 적당한 카본 블랙은, 디부틸 프탈레이트(DBP) 흡착 방법으로 측정했을때 입자 크기가 약 0.05 내지 0.08 미크론이고, 전형적인 입자 응집구의 크기는 0.25 내지 0.5 미크론이다. 입자 전도성 충전제 : 중합체 성분의 부피비는 10:90 내지 70:30, 바람직하게는 20:80 내지 60:40, 더욱 바람직하게는 30:70 내지 50:50 이다.

결정질 또는 반결정질 중합체 성분 및 입자 전도성 충전제 이외에도, 전도성 중합체 조성물은 전기적, 기계적 및 열적 안정성을 증가시키기 위해 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 전기적 및 기계적 안정성을 위해 적합한 무기 첨가제로서는 금속 산화물, 예컨대 산화 마그네슘, 산화 아연, 산화 알루미늄, 산화 티탄 또는 그밖의 물질, 예컨대 탄산칼슘, 탄산 마그네슘, 알루미늄 3수화물, 및 수산화 마그네슘, 또는 이들의 임의의 혼합물을 들 수 있다. 이와 같은 무기 첨가제는 조성물중에 1 내지 15 중량%의 양으로, 더 바람직하게는 2 내지 7.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 경우에 따라 유기 산화방지제를 조성물에 첨가하여 열 안정성을 증가시킬 수 있다. 대부분의 경우, 이들 유기 산화방지제는 페놀 또는 방향족 아민형 열안정화제, 예컨대 N,N'-1,6-헥산디일비스(3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시벤젠)프로판아미드(뉴욕주 호튼에 소재하는 시바-가이거 코오포레이션에서 시판하는 어거녹스(Irganox)-1098), N-스테아로일-4-아미노페놀, N-라우로일-4-아미노페놀 및 중합된 1,2-디히드로-2,2,4-트리메틸퀴놀린을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 조성물중의 유기 산화방지제의 중량 비율은 0.1% 내지 15% 범위, 바람직하게는 0.5% 내지 7.5% 범위일 수 있다. 전도성 중합체 조성물은 불활성 충전제, 핵형성제, 항오존화제, 난연제, 안정화제, 분산제, 가교제 또는 기타 성분들을 포함할 수도 있다.

전기적 안정성을 증가시키기 위해서, 전도성 중합체 조성물은, 당분야에 공지된 바와 같이 화학물질, 예컨대, 유기 퍼옥사이드 화합물에 의해서, 또는 방사선 조사, 예컨대 고에너지 전자빔, 자외선 또는 감마선의 조사에 의해서 가교시킬 수 있다. 가교반응은 중합체 성분 및 용도에 좌우되지만, 통상적인 가교 정도는 1 내지 50Mrad, 바람직하게는 2 내지 20Mrad 범위, 예컨대 2.5Mrad 의 조사 용량에 의해 달성되는 것과 동등한 정도이다. 가교반응을 방사선조사에 의해 수행하는 경우, 조성물은 전극을 부착시키기 전 또는 후에 가교시킬 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에서, 본 발명의 고온 PTC 장치는, 이하에 설명하고 도 2 에 개략적으로 도시한 바와 같이, 도 1 에 도시한 PTC '칩'(1) 및 전기 단자(12 및 14)를 포함한다. 도 1 에 도시한 바와 같이, PTC 칩(1)은 금속 전극(3) 사이에 개재된 본 발명의 전도성 중합체 조성물을 포함한다. 전극(3) 및 PTC 조성물(2)은, 두께(T)인 칩(1)의 면적(LxW)에 걸쳐 PTC 조성물을 통해 전류가 흘러서 W/T가 2 이상, 바람직하게는 5 이상, 특히 10 이상이 될 수 있도록 배열하는 것이 바람직하다. 또한 칩 또는 PTC 장치의

전기 저항은 두께 및 치수(W,L)에 좌우되며, 두께(T)는 후술하는 바와 같은 바람직한 저항을 얻을 수 있도록 변화시킬 수 있다. 예를 들면 전형적인 PTC 칩은 일반적으로 0.05 내지 5mm 범위, 바람직하게는 0.1 내지 2.0mm 범위, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.0mm 범위의 두께를 갖는다. 칩/장치의 일반적인 형태는 도시된 실시양태와 같거나, 또는 바람직한 저항을 달성하는 치수를 가진 임의의 형태일 수 있다.

일정한 두께의 평평한 PTC 중합체 조성물의 어느 한 면상에 서로 대향하여 배치된 동일한 표면적을 갖는 2 개의 평면상 전극을 사용하는 것이 바람직하다. 전극에 사용되는 재료에는 특별한 제한은 없지만, 은, 구리, 니켈, 알루미늄, 금 등으로부터 선택할 수 있다. 또한 재료는 이러한 금속들의 배합물, 예컨대, 니켈-도금 구리, 주석-도금 구리등으로부터 선택될 수도 있다. 바람직하게는 전극은 시트 형태로 사용된다. 시트의 두께는 일반적으로 1mm 미만, 바람직하게는 0.5mm 미만, 더 바람직하게는 0.1mm 미만이다.

PTC 장치의 실시양태(10)를 도 2 에 도시하였는데, 여기서, 단자(12 및 14)는 도 1 에 도시한 PTC 칩에 부착되어 있다. AC 또는 DC 전류가 PTC 장치를 통과할 때 장치는 25°C 에서의 초기 저항 500m Ω 이하를 나타내고, 약 200m Ω 이하를 나타내는 것이 더욱 바람직하다. 25°C 에서 칩/장치의 저항에 대한 PTC 칩 또는 장치의 피이크 저항($R_{\text{피이크}}$)의 비율은 10⁴ 내지 10⁵ 이상이고, 이때, $R_{\text{피이크}}$ 는 도 3 및 4 에 도시한 바와 같이 저항을 온도의 함수로서 작도한 저항 대비 온도 곡선의 피이크에서의 저항이다. 도 3에 나타나는 Ts 는 기울기의 급변을 나타내는 부분의 어느 한쪽에 존재하는 온도 및 PTC 칩 장치의 저항의 log를 나타낸 그래프의 실질적으로 직선인 부분의 연장선 교차점에서의 온도로서 표시된다. 도 4는 상기 참고로 인용한 동시계류중인 특허 출원에 개시된 것과 같은 전도성 나일론-12 장치에 대한 전형적인 저항 대비 온도 곡선을 도시한 것이다.

후술하는 바와 같이, 압축성형 혹은 압출/적층에 의해 제조되고 가교된 조성물을 함유하는 고온 PTC 장치는 전기적 안정성을 나타낸다. 본 명세서에서 기술하는 바와 같이, '전기적 안정성'을 나타내는 장치는 25°C에서의 초기 저항 R_0 를, 스위칭 온도 및 다시 25°C로의 X 사이클 후에 25°C에서 저항 R_x 를 가진다. 여기서, 25°C에서의 초기 저항에 대한 X 온도 이탈(excursion) 후의 저항 증가율인 비율 $(R_x - R_0)/R_0$ 의 값은 R_0 의 3배 미만이다. 25°C로부터 스위칭 온도로, 그리고 다시 25°C로의 1회의 이탈은 도 5에 나타나 있다. 본 명세서에서 기술한 바와 같이 '전기적 및 열적 안정성'을 나타내는 장치는 25°C에서 초기 저항 R_0 를, 교류 110 내지 130 볼트에서 Y분동안의 '스톨'후에는 저항 R_y 를 가지고, 비율 $(R_y - R_0)/R_0$ 는 R_0 의 1.5 배 미만이다. 스톨 시험은 후술한다.

본 발명의 전도성 중합체 조성물은 당분야에 공지된 방법에 의해 제조한다. 일반적으로, 중합체 또는 중합체 블렌드, 전도성 충전제 및 첨가제(필요한 경우)는 중합체 혹은 중합체 블렌드의 용점보다는 20°C 이상 더 높지만, 120°C 이하인 온도에서 혼합한다. 혼합 온도는 그 화합물의 유동특성에 의해 결정된다. 일반적으로 충전제 함량(예, 카본 블랙)이 높을수록, 혼합에 이용되는 온도는 더 높다. 혼합시킨 후에, 균질한 조성물을 임의의 형태로, 예컨대, 펠릿의 형태로 얻을 수 있다. 이어서 조성물은, 열간프레스 혹은 압출/적층 공정에서 처리하면 얇은 PTC 시트로 변형시킨다.

압축성형으로 PTC 시트를 제조하기 위해, 균일한 펠릿으로 된 PTC 조성물을 성형기에 넣고, 상단과 하단에 금속호일(전극)로 덮는다. 그런 다음, 조성물과 금속호일 샌드위치는 가압하에서 PTC 시트로 적층시킨다. 압축성형처리 매개변수는 다양하고 PTC 조성물에 의존한다. 예컨대, 충전제(예: 카본 블랙)함량이 높을수록, 처리온도는 더 높고/높거나 사용되는 압력은 더욱 높고/높거나 처리 시간은 더욱 길다. 온도, 압력 및 시간의 매개변수를 제어함으로써 다양한 두께를 가진 상이한 시트 재료를 얻을 수 있다.

압출로 PTC 시트를 제조하기 위해, 온도 프로파일, 헤드 압력, RPM 및 압출기 나사 디자인과 같은 공정 매개변수는 생성되는 PTC 시트의 PTC 특성을 제어하는데 중요하다. 일반적으로 충전제 함량이 높을수록 2 내지 20의 RPM 범위와 함께 가진 2000 내지 6000 psi의 범위로 헤드 압력을 유지하기 위해 이용되는 처리 온도는 더 높다. 예컨대, 43 부피% 카본블랙/57 부피% 나일론-12(에스노-TL) 재료를 압출할 때, 265°C 만큼 높은 다이 온도를 이용하였다. 직통 디자인의 나사가 PTC 시트의 제조에 바람직하다. 이러한 나사 디자인이 공정에서 낮은 전단응력과 기계적 에너지를 부여하기 때문에 카본 블랙 응집체가 깨질 가능성이 줄어들고 결과적으로 PTC 시트는 낮은 비저항을 가지게 된다. 압출 시트의 두께는 일반적으로 다이 간격과 적층기 롤러 간의 간격에 의해 제어된다. 압출공정중에, 중합체 화합물 층의 위, 아래를 덮는 금속 호일의 형태로 금속 전극을 조성물에 적층시킨다. 다양한 비율로, 나일론-12(혹은 나일론-11), 카본 블랙, 산화마그네슘 등을 함유하는 하기 실시예들에서 기술하는 것과 같은 조성물은 압출/적층에 의해 처리된다.

압축성형 혹은 압출과 같은 방법으로 얻어진 PTC 시트는 그 후 절단하여 소정의 치수를 가지며 금속 전극 사이에 개재된 전도성 중합체 조성물을 포함하는 PTC 칩을 얻는다. 조성물은, 필요에 따라 방사선조사에 의해 가교시킨 후에, 그 시이트를 PTC 칩으로 절단할 수도 있다. 이어서 전기 단자를 각각의 칩에 납땜하여 PTC 전기 장치를 형성시킨다.

바람직한 땀납은 25°C에서 단자와 칩간에 양호한 결합강도를 부여하고 장치의 스위칭 온도에서 양호한 결합을 유지한다. 결합은 특징적인 전단강도를 가진다. 2 x 1 cm² PTC 장치에 대해 25°C에서 250 Kg 이상의 전단강도가 일반적으로 바람직하다. 또한 땀납은 용점에서 양호한 유동 특성을 나타내어 장치 치수 영역을 균일하게 덮을 것이 요구된다. 대개 이용되는 땀납은 장치의 스위칭 온도보다 10°C, 바람직하게는 20°C 높은 용점을 가진다. 본 발명의 고온 PTC 장치에 사용하기에 적합한 땀납의 예로는 위스콘신주 쿼다히에 소재한 루카스-밀하우스드 인코퍼레이티드로부터 구입이 가능한 63Sn/37Pb(용점: 183°C), 96.5Sn/3.5Ag(용점: 221°C) 및 95Sn/5Sb(용점: 240°C) 혹은 로드 아일랜드주 이스트 프라비던스에 소재한 EFD 인코퍼레이티드로부터 구입이 가능한 96Sn/4Ag(용점: 230°C) 및 95Sn/5Ag(용점: 245°C)가 있다.

이하에서는 실시예에 의거하여 본 발명의 고전압 커패시터 전도성 중합체 PTC 조성물 및 PTC 전기장치의 실시양태를 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나, 본 발명을 이러한 실시양태로 국한하고자 하는 것은 아닌 바, 그 이유는 목적하는 전기적 및 열적 특성을 얻기 위해 조성물 및 장치를 제조하는 다른 방법들도 당업자에 의해 결정될 수 있기 때문이다. 조성물, PTC 칩 및 PTC 소자에 대해, 후술하는 바와 같이, 저항

대비 온도(R-T) 테스트에 의해 직접적으로, 또한 스위칭 테스트, 과전압 테스트, 사이클 테스트 및 스톨 테스트에 의해 간접적으로 PTC 특성을 테스트하였다. 각각의 칩의 회분으로부터 테스트한 샘플의 수는 이하에 나타내었으며, 표 2와 도면들에 보고된 테스트 결과는 샘플들에 대한 평균치이다.

장치의 PTC 수행능력은 저항, PTC 효과, 전압 가능출력 및 스위치 사이클과 스톨 테스트 후의 저항 증가율을 특징으로 한다. PTC 칩 및 장치의 저항은 정확도가 $\pm 0.01\text{m}\Omega$ 인 마이크로-저항계(예; 오하이오주 클리브랜드에 소재하는 케이트리 인스트루먼트 케이트리 580)에 의해서, 4-와이어 표준 방법을 사용하여 측정하였다. 25°C 에서 평균 저항값을 측정하기 위해, 각각의 PTC 조성물에 대해서 20개 이상의 칩 및 장치의 저항을 측정하였다.

비저항은 측정된 저항과 칩의 기하 면적 및 두께로부터 계산하였다. PTC 효과를 결정하기 위해 저항 대비 온도(R-T) 곡선을 만들었다. 장치 샘플을 오일 배스 예컨대, 약 2°C /분의 일정한 가열 속도를 갖는 오일 배스에 침지시킴으로써 열처리했다. 컴퓨터 데이터 취득 프로그램으로 각각의 샘플의 온도 및 저항을 동시에 기록하였다. 표 2에 나타난 것처럼 PTC 효과는 $R_{\text{미크}}/R_{25}$ 에 의해 계산하였다.

PTC 장치를 구성하는 PTC 조성물의 T_s 는 통상, 예컨대 교류 130 볼트 및 13 암페어(amperes)하에서 장치를 통해 DC 혹은 AC 전류를 통과시킴으로써 수행되는 일정한 전압 스위칭 테스트에 의해서 측정하였다. 높은 전류에 의해 발생하는 자체-가열에 기인하여, 장치는 신속히 T_s 에 도달하며, 전압을 일정하게 유지하면서, 전류는 갑자기 낮은 값으로 하강한다(세류 전류). 장치는 T_s 에서 특정한 조건(예: 교류 130 볼트 및 13 암페어)하에 180초 이상 동안 체류하고 안정화될 수 있을 경우, 바람직한 PTC 효과를 나타낸다. 장치의 파손은 그 장치가 T_s 에서 180 초 동안 안정화될 수 없거나, '열적 탈선(thermal runaway)'을 일으키는 경우를 의미한다.

PTC효과와 장치 전압 가능출력간의 관계는 하기 수식으로 표시된다;

$$S=kV_k/P_0R$$

여기서, S는 PTC 효과를 나타내고, R은 25°C 에서 장치 저항(Ω)이고, V_k 는 장치의 전압 가능출력(volts)이며, P_0 는 트립 상태에서 장치의 소실된 전력(와트)이며, k는 장치 상수이다. 스위칭 테스트 동안, 컴퓨터 데이터 획득 프로그램은 자동적으로 초기 전압, 초기 전류, 세류(細流) 전류(trickle current), 스위칭 온도 및 스위칭 시간을 기록한다. 4 이상의 샘플 크기를 정상적으로 본 테스트에 이용하였다.

사이클 테스트는, 25°C 에서 T_s 까지, 다시 25°C 까지 특정한 수의 스위칭 사이클 이탈 중에 스위칭 매개변수(전압과 전류량)를 일정하게 유지시키는 것을 제외하고는, 스위칭 테스트와 유사한 방식으로 수행하였다. 소자의 저항은 특정한 수의 사이클이 경과하기 전후에 25°C 에서 측정하였다. 25°C 에서 초기 저항은 R_0 로 표시하였으며, 사이클 X 회의 경과후 저항은 R_x , 예컨대, R_{100} 으로 표시한다. 저항 증가율은 $(R_x - R_0)/R_0$ 이다. 장치가 만일 특정 수의 사이클 왕복 후, 300% 미만의 저항 증가율을 나타내면 실질적으로 양호한 전기적 안정성을 가지는 것으로 간주된다. 사이클 테스트 샘플의 크기는 일반적으로 5이다.

스톨 테스트 실행은 중합체 PTC 스위치 장치의 전기적 안정성을 평가하는 또 다른 방법이다. 이 테스트는 예컨대, PTC 장치가 장치의 T_s 를 트립하도록 허용되는 교류 130 볼트와 13 암페어의 스위칭 조건으로 수행한다. 스위칭 후에, 고전압으로 작동하는 상태가 4, 8, 16, 24시간 같은 일정 시간(스톨시간) 동안 유지된다. 스톨시간의 종료 시점에 전력을 제거하며 장치를 25°C 로 냉각시킨다. 그 다음에 장치 저항은 처음 저항과 비교하여 25°C 에서 측정한다. 스톨 테스트 샘플의 크기는 일반적으로 5이다.

실시에

실시에 1

표 2에 개재된 조성비율을 이용하여 카본 블랙(스털링 N-550)과 산화마그네슘(MgO)을 건조배합시킨 후, 250°C 로 가열된 브라넨더 2를 분쇄기에서 30분 동안 나일론-12(에스노 TL)과 혼합하였다. 이 조성물에 대해서 카본 블랙에 대한 나일론-12의 상응하는 부피분율은 60:40(40 부피%)이다. 그 다음에 균일 혼합물을 냉각시키고 펠릿 형태로 절단한다. 그 다음에 펠릿 형태의 나일론-12/카본 블랙 혼합물을 압출기/적층기에 도입시켰다. 압출기의 다이 온도와 적층기의 롤러 온도는 각각 270°C 와 215°C 가 되도록 제어하였다. 본 공정은 상, 하부층이 니켈이 코팅된 구리 호일로 덮인 PTC 재료의 샌드위치형 스트립을 생성시켰다.

생성된 PTC 스트립 재료는 표 2에 나타난 조사적량 레벨로 γ 방사처리를 수행하였다. 이어서, 표 2에 나타난 평균 두께 및 저항을 가진 스트립 재료를 $2 \times 1\text{cm}^2$ 크기의 PTC 칩으로 절단하였다. $96.5\text{Sn}/3.5\text{Ag}$ 땀납을 이용하여 구리 단자를 설치하기 위해 약 300°C 까지 가열된 오븐으로 칩을 납땀하였다.

납땀 공정 후에, PTC 장치는 약 50-55 $\text{m}\Omega$ 의 저항을 가졌다. 도 4의 R-T 곡선으로부터 계산된 전형적인 PTC 효과는 3.5×10^4 이다. PTC 재료의 열팽창 거동은 도 6에 도시하였다. 1.3×10^{-3} 의 큰 정 열팽창계수(CTE)는 T_s 에 근접한 온도에서 관측되었다. 열팽창 거동은 관측된 높은 PTC 효과와 일치한다.

뛰어난 PTC 거동 때문에 본 실시예의 장치는 스위칭 테스트 동안 단락없이, 교류 110 내지 130 볼트의 높은 전압에 견딜 수 있었다. 전압 가능출력 테스트의 결과를 도 7에 도시하였다. 그러나, 재료는 충분히 높은 전기적 안정성을 나타내지는 못했다. 예컨대, 스톨 혹은 스위칭 사이클 테스트 후에 장치 저항 증가율은 여전히 허용가능한 범위에 있었으나(도 9, 10 참조) 장치 생존율은 스톨 시간의 증가와 함께 감소했다(도 8 참조),

실시에 2

나일론-12 대 카본 블랙의 다른 조성비율(57:43)을 사용하고(43 부피%), 산화방지제(어거녹스 1098)를 조성물에 첨가하며, 압출 공정에는 약간 더 낮은 다이 온도를 사용하고, 조성물에 낮은 레벨(2.5Mrads)의 감마선을 조사한 것을 제외하고는 PTC 조성물과 소자는 실시예 1에 기재한 바와 동일하게 제조하였다. 적

층재료의 두께는 0.7mm였고 칩 저항은 30.6mΩ이었다. 납땜 공정후에 장치 저항은 약 52.3 mΩ이었다.

상기 장치에 대해 AC 전압에 따른 스위칭 시간의 변화는 도 11에 나타난다. 교류 50에서부터 130 볼트의 테스트 전압 범위에서 장치는 일반적으로 30초 미만의 스위칭 시간을 나타냈다. 장치 트립을 만드는 데 동일한 10 암페어의 전류를 가하였을때, 스위칭 시간은 25℃에서 AC 전압 증가와 함께 증가하였다. 더불어, 상기 장치는 실시예 1의 장치보다 약간 더 낮은 PTC 효과(3.2×10^4) 및 약간 더 낮은 AC 전압 가능출력을 가졌다(도 7 참조). 그러나 상기 장치는 여전히 교류 110 내지 130 볼트의 전선 전압 범위에서 AC 전압 가능출력을 나타냈다.

상기 장치의 높은 전기적 안정성을 관찰하였다. 도 8과 9에 나타난 바와 같이, 장치는 24시간의 스톱 테스트에 생존했고 테스트 후에 더 낮은 저항 증가율을 가졌다.

실시예 3

실시예 2의 조성물을 가지는 PTC 장치를 교류 120 볼트에서 작동하는 식기세척기 모터의 모터 회로에 연속적으로 장착시켰다. 장치는 $1 \times 1\text{cm}^2$ 의 크기를 가지고 25℃에서 110.2mΩ의 저항을 가졌다. 상기 장치를 테스트한 결과는 도 12에 나타났다. 식기 세척기 로터를 잠궜서 약 7.8 암페어의 고장 회로 전류를 발생시켰다. 이 시점에서, PTC 장치는 자가 가열되고, 전류가 갑자기 낮은 레벨(0.075 암페어)로 떨어지는 높은 저항 상태로 전환된다. 스위칭 공정이 완료되는 데는 약 4.8초가 걸렸다. 스위칭 후에, PTC 장치는 약 360초(6분)동안 잠김 상태(latched state)로 안정했다. 그 다음에 전력을 15초동안 끄고, 두번째 스위치 공정을 수행했다. 장치는 적어도 또 다른 180초(3분)동안 단락없이 안정한 상태였다.

[표 2]

조성물	실시예 1	실시예 2
나일론-12/카본블랙(부피%)	40	43
나일론 12(에스노 TL)(그램)	121.1	115.1
카본블랙(스털링 N550)(그램)	131.2	141.0
산화마그네슘(그램)	9.0	9.1
어거녹스 1098 (그램)	0	7.7
다이 온도 (℃)	270	265
조사량(Mrad)	10	2.5
비저항(Ωcm)	1.49	1.02
칩 두께(mm)	0.50	0.70
칩 저항(mΩ)	31.3	30.6
장치 저항(mΩ)	55.7	52.3
PTC 효과	3.6×10^4	3.2×10^4

이상에서는 본 발명을 바람직한 실시양태에 의거하여 설명하였지만, 본 발명이 본 명세서에 개시된 구체적인 형태에 국한되는 것이 아님을 알아야 한다. 반대로, 본 발명은 본 발명의 기술사상과 범위내에 포함되는 모든 개조예와 변경예까지도 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

발명의 효과

본 발명의 PTC 전기장치는 높은 전압 가능출력을 가지고 있어 전선 전류 전압에서 작동하는 장치가 과열 및/또는 과전류 서지되는 것으로부터 보호한다. 장치는 특히 AC 모터용, 즉, 식기세척기, 세척기, 냉장고 등의 가전제품의 자가 리셋 센서로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

결정질 혹은 반결정질 중합체, 입자 전도성 충전제, 무기 첨가제 및 임의 성분인 산화방지제를 포함하고, 25℃에서의 비저항이 100Ωcm 이하이며, 스위칭 온도에서의 비저항이 25℃에서의 비저항의 10^4 내지 10^5 배 이상이고, 전기적 및 열적 안정성을 유지하면서 교류 110 내지 130 볼트 이상의 전압에 견딜 수 있는 중합체 PTC 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합체가 나일론-12, 나일론-11, 혹은 이들의 혼합물 또는 공중합체로부터 선택되는 것인 중합체 PTC 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 중합체가 100 내지 200℃의 용점을 가지는 것인 중합체 PTC 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 조성물이 용점 내지 용점-10℃의 온도 범위에서 4.0×10^{-4} 내지 2.0×10^{-3} 의 열팽창

계수를 나타내는 중합체 PTC 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 25℃에서의 비저항이 10Ωcm 이하인 중합체 PTC 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 25℃에서의 비저항이 5Ωcm 이하인 중합체 PTC 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 25℃에서의 비저항이 2Ωcm 이하인 중합체 PTC 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 입자 전도성 충전제가 카본 블랙, 흑연, 금속 입자 및 이들의 혼합물중에서 선택되는 중합체 PTC 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 금속 입자가 니켈 입자, 은 플레이크 혹은 텅스텐, 몰리브덴, 금, 백금, 철, 알루미늄, 구리, 탄탈, 아연, 코발트, 크롬, 납, 티탄, 주석 합금의 입자 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 중합체 PTC 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 무기 첨가제가 산화마그네슘, 산화아연, 산화알루미늄, 산화티탄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미늄수산화물, 수산화마그네슘 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 중합체 PTC 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 산화방지제가 페놀 혹은 방향족 아민을 포함하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 산화방지제가 N,N'-1,6-헥사디일비스(3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시벤젠)프로판아미드, N-스테아로일-4-아미노페놀 및 N-라우로일-4-아미노페놀, 중합 1,2-디하이드로-2,2,4-트리메틸퀴놀린 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 중합체 PTC 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 입자 전도성 충전제 약 10 내지 70 부피%를 포함하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 입자 전도성 충전제 약 20 내지 60 부피%를 포함하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 입자 전도성 충전제 약 30 내지 50 부피%를 포함하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 무기 충전제 약 1 내지 15 중량%를 포함하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 무기 충전제 약 2 내지 7.5 중량%를 포함하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 임의 성분인 산화방지제가 약 0.1 내지 15 중량%로 존재하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 산화방지제가 약 0.5 내지 약 7.5 중량%로 존재하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 중합체 조성물이 화학 첨가제에 의해 혹은 방사선 조사에 의해 가교되는 중합체 PTC 조성물.

청구항 21

제 1 항에 있어서, 제2의 반결정 중합체 약 0.5 내지 약 20 부피%를 추가로 포함하는 중합체 PTC 조성물.

청구항 22

제 23 항에 있어서, 제2중합체가 약 100 내지 약 200℃의 용점을 가지는 중합체 PTC 조성물.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 제2중합체의 열팽창계수값이 용점 내지 용점-10℃의 온도 범위에서 25℃에서의 열팽

창계수값의 4배 이상인 중합체 PTC 조성물.

청구항 24

제 21 항에 있어서, 제2중합체가 폴리올레핀계 혹은 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머 및 이들의 혼합물 및 공중합체로부터 선택되는 중합체 PTC 조성물.

청구항 25

(a) 결정질 혹은 반결정질 중합체, 입자 전도성 충전제, 무기 첨가제 혹은 임의 성분인 산화방지제를 포함하고, 25℃에서의 비저항이 100Ωcm 이하이며, 스위칭 온도에서의 비저항이 25℃에서의 비저항의 10^4 내지 10^5 배 이상인 전도성 중합체 조성물 및 (b) 전도성 중합체 조성물과 전기적으로 접촉하여 DC 혹은 AC 전류가 인가 전압 하의 조성물을 통해 흐를 수 있도록 하는 2개 이상의 전극을 포함하고, PTC 거동을 나타내는 전기 장치로서, 바람직한 기하학적 디자인을 가지면서 이 장치의 25℃에서의 저항이 500mΩ 이하이며, 상기 장치가 스위칭 온도에 도달한 후, 4시간 이상 동안 단락없이 교류 110 내지 130 볼트의 전압을 견딜 수 있는 것인 전기 장치.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 상기 장치가 스위칭 온도에 도달한 후, 8시간 이상 동안 상기 전압에 견딜 수 있는 것인 전기 장치.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 상기 장치가 스위칭 온도에 도달한 후, 16시간 이상 동안 상기 전압에 견딜 수 있는 것인 전기 장치.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 상기 장치가 스위칭 온도에 도달한 후, 24시간 이상 동안 상기 전압에 견딜 수 있는 것인 전기 장치.

청구항 29

제 25 항에 있어서, 상기 장치가 25℃에서 약 7.5 내지 약 200mΩ의 저항을 가지는 것인 전기 장치.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 상기 장치가 25℃에서 약 10 내지 약 100mΩ의 저항을 가지는 것인 전기 장치.

청구항 31

제 25 항에 있어서, 중합체가 나일론-12 혹은 나일론-11 혹은 이들의 혼합물 또는 공중합체를 포함하는 것인 전기 장치.

청구항 32

제 25 항에 있어서, 상기 조성물의 스위칭 온도 보다 10℃ 이상 높은 융점을 가진 땀납에 의해 전극에 납땀된 전기 단자를 추가로 포함하는 것인 전기 장치.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 땀납이 약 180℃ 이상의 융점을 가지는 것인 전기 장치.

청구항 34

제 33 항에 있어서, 땀납이 약 220℃ 이상의 융점을 가지는 것인 전기 장치.

청구항 35

제 25 항에 있어서, 상기 조성물이 제2반결정질 중합체 약 0.5 내지 약 20 부피%를 추가로 포함하는 것인 전기 장치.

청구항 36

제 35 항에 있어서, 상기 제2중합체가 폴리올레핀계 또는 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머로부터 선택되는 것인 전기 장치.

청구항 37

제 25 항에 있어서, 압축 성형에 의해 제조되는 것인 전기 장치.

청구항 38

제 25 항에 있어서, 압출/적층에 의해 제조되는 것인 전기 장치.

청구항 39

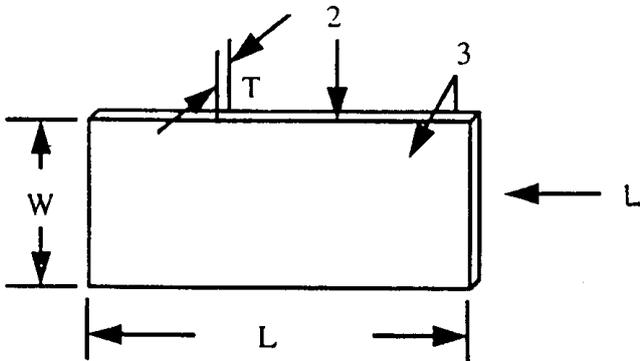
제 25 항에 있어서, 25℃에서의 초기 저항 R_0 , 교류 110 내지 130 볼트에서 Y분의 스톱 시간이 지난 후, 25℃에서의 저항 R_y 를 가지고, $(R_y - R_0)/R_0$ 의 값이 R_0 의 1.5배 미만인 것인 전기 장치.

청구항 40

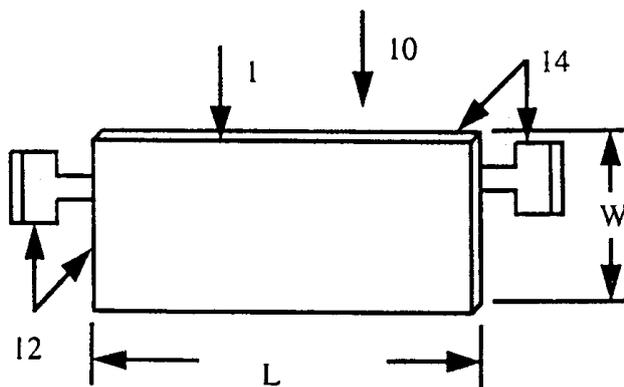
제 25 항에 있어서, 25°C에서의 초기 저항 R_0 , 스위칭 온도로 및 다시 25°C로 복귀하는 X 사이클 후 25°C에서의 R_x 를 가지고, $(R_x - R_0)/R_0$ 의 값이 R_0 의 3배 미만인 것이 전기 장치.

도면

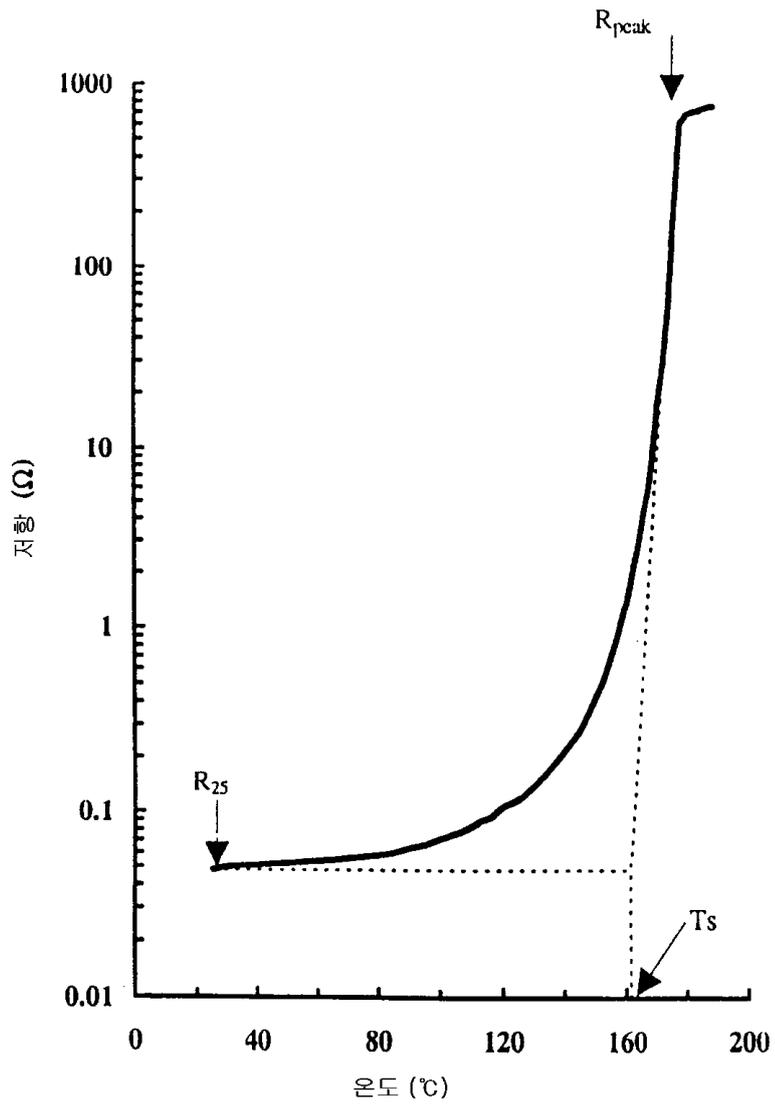
도면1



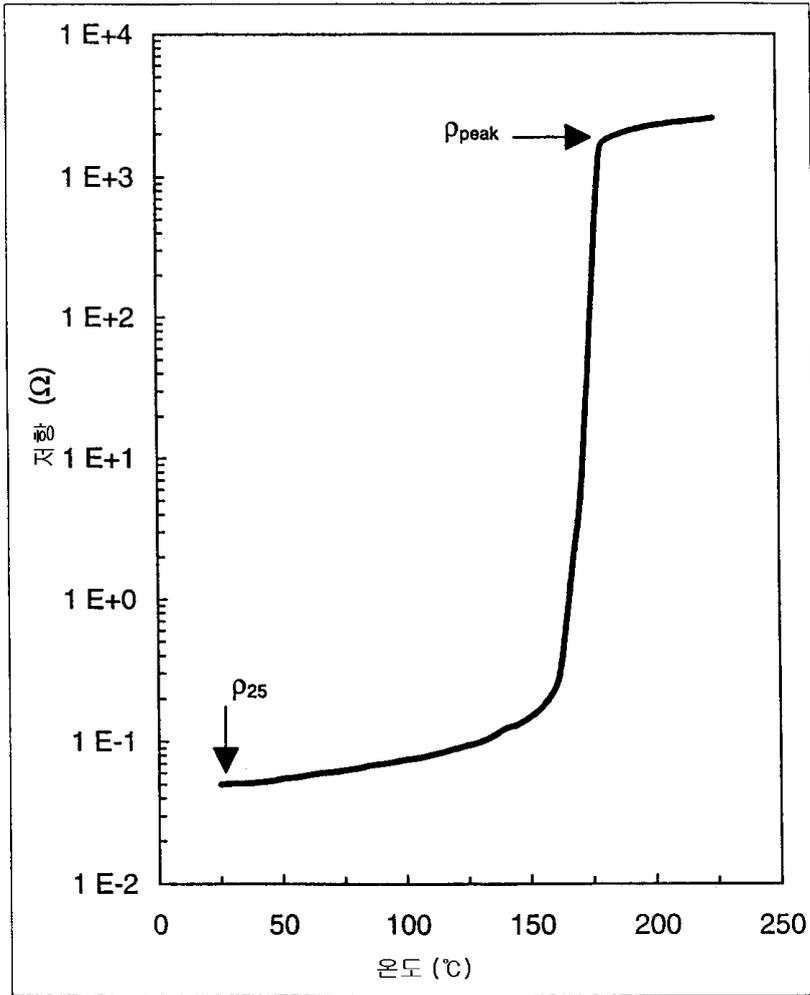
도면2



도면3

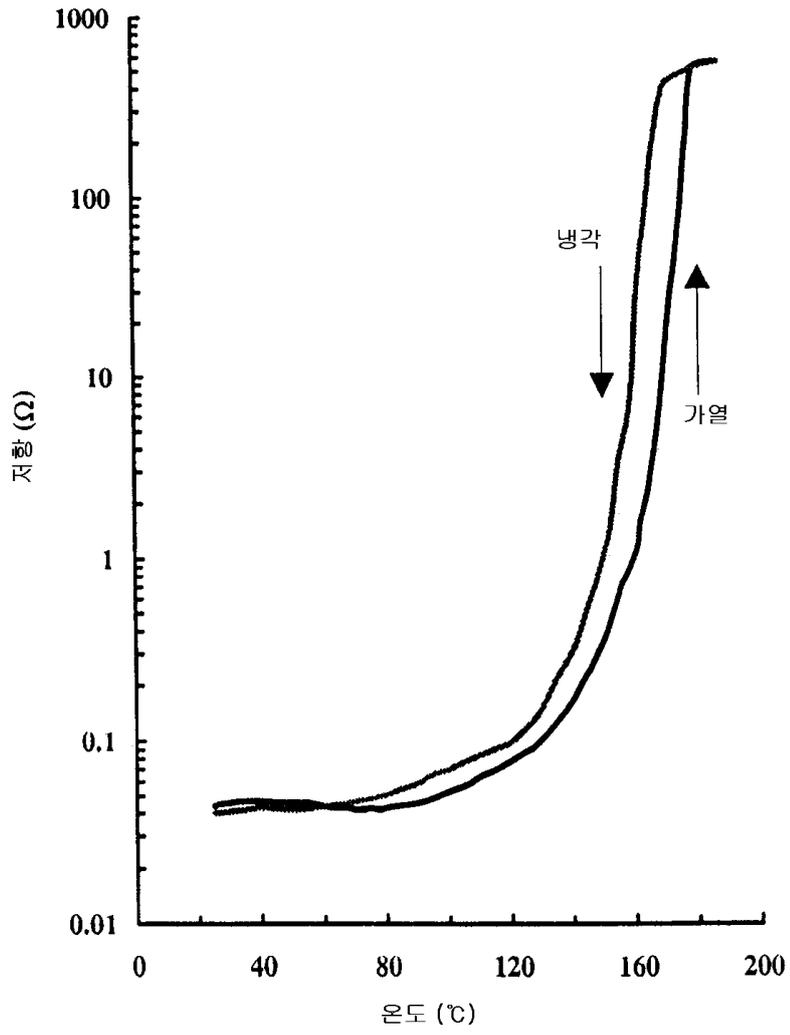


도면4

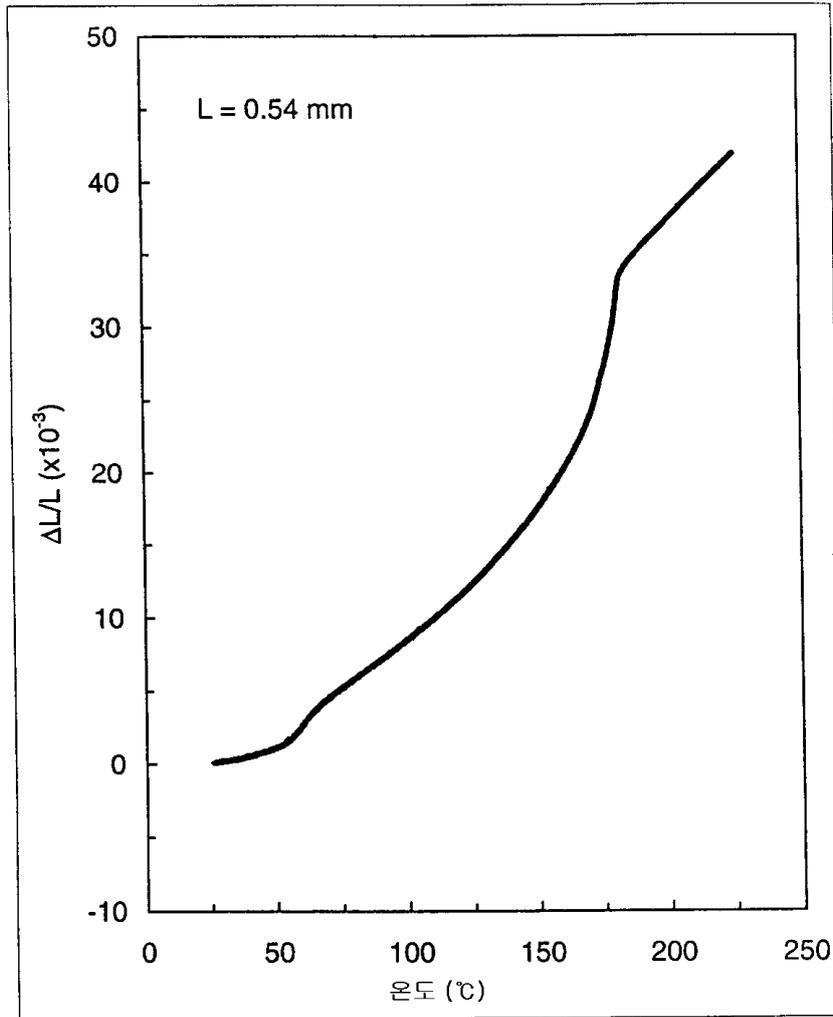


나일론-12 PCT 소자의 전형적인 저항 대비 온도 곡선

도면5

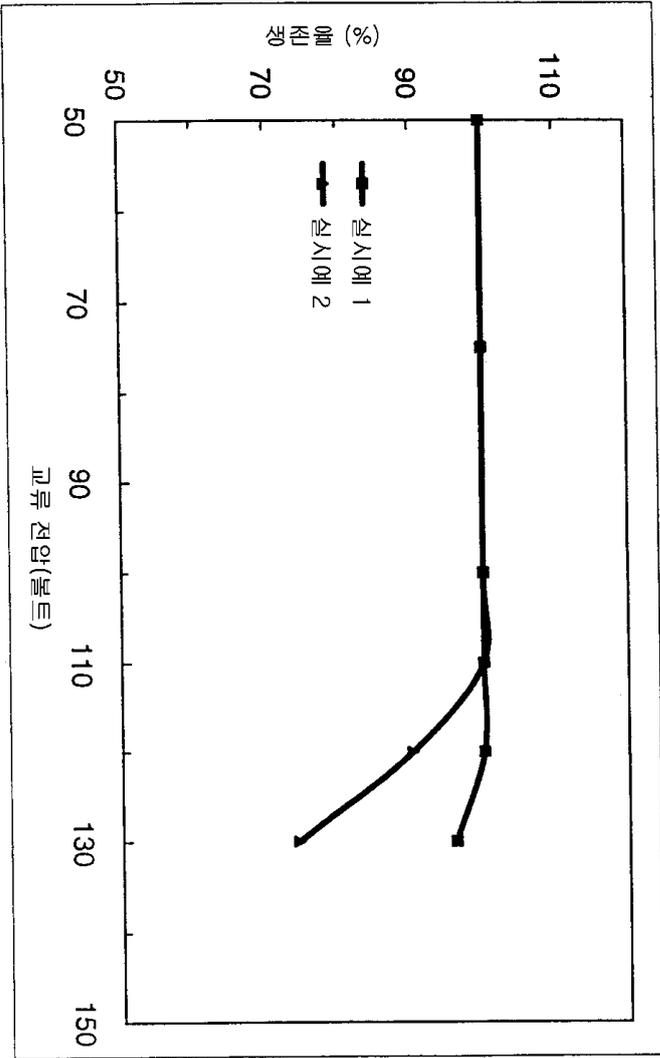


도면6



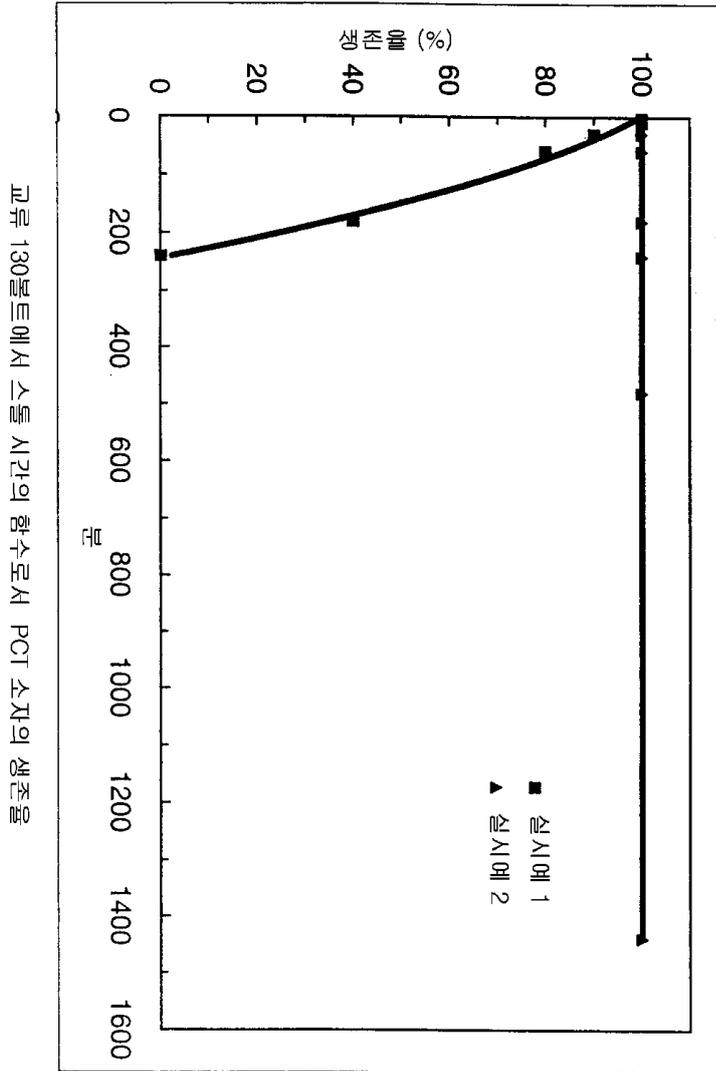
나일론-12 PCT 재료의 열팽창 거동

도면7

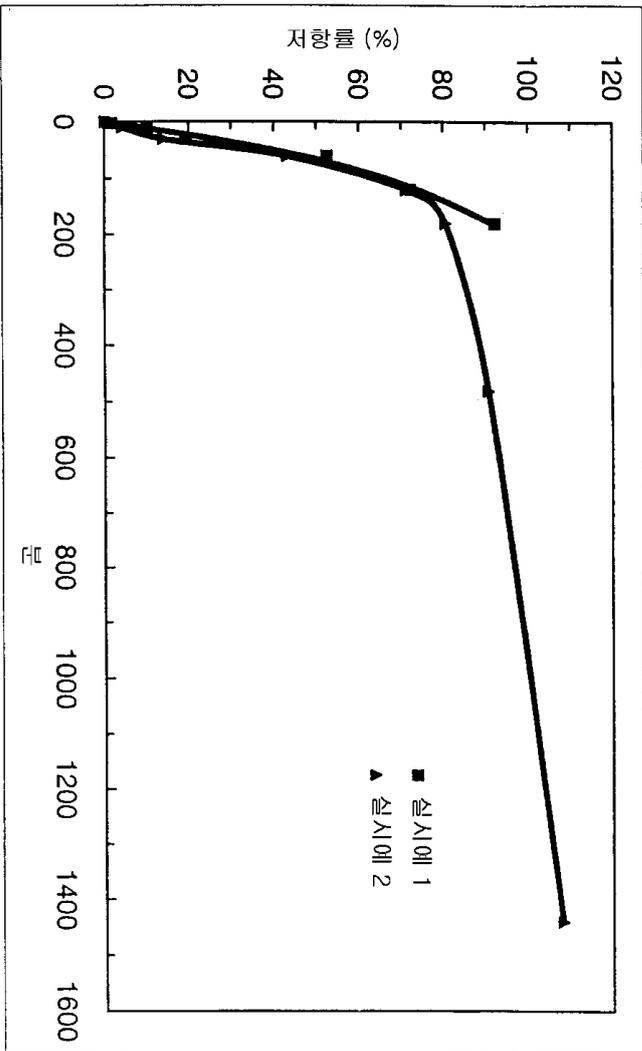


교류 전압의 함수로서 PCT 소자의 생존율

도면8

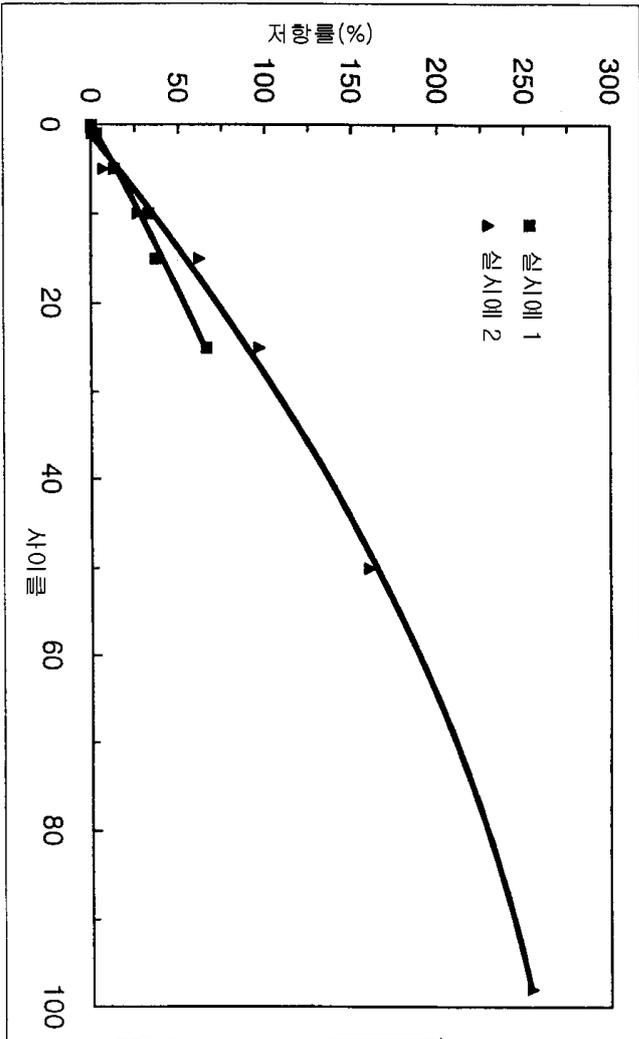


도면9



교류 130볼트에서 스텝 시간의 함수로서 PCT 소자 저항 증가율

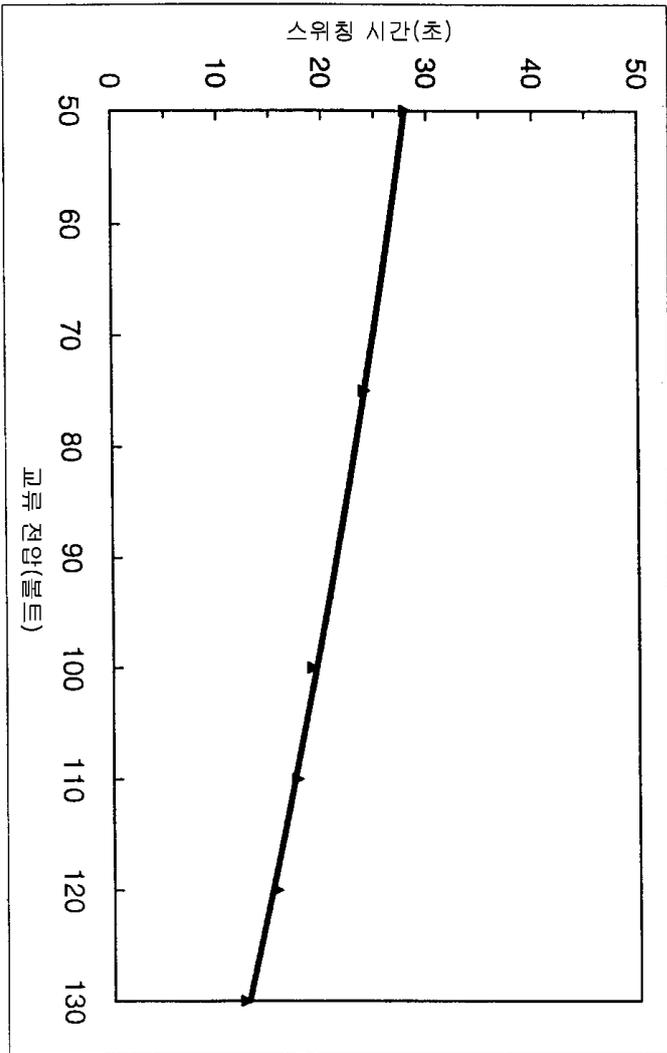
도면 10



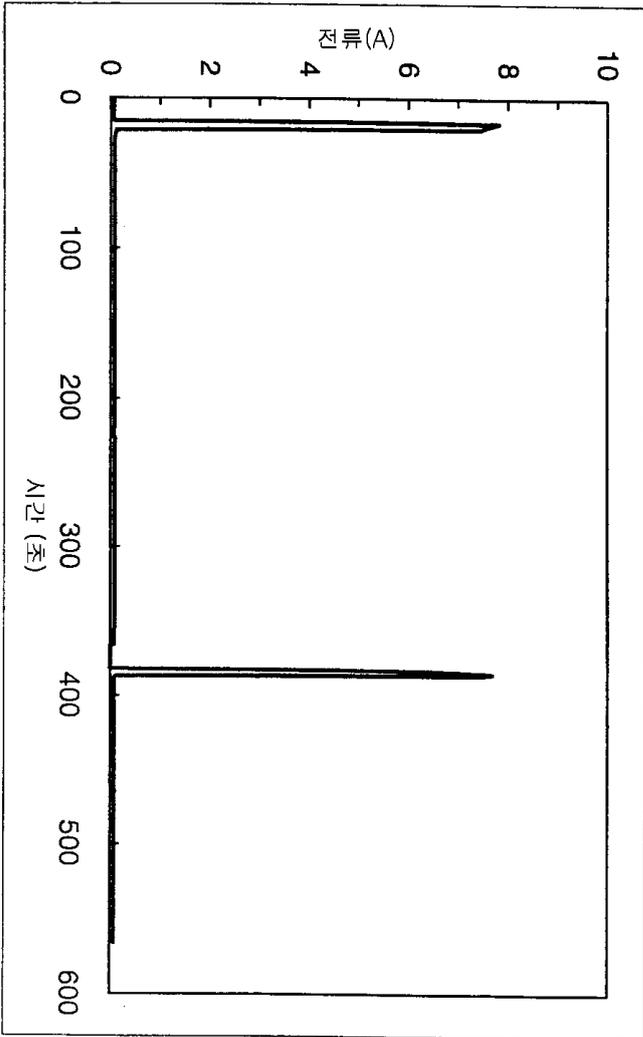
교류 130볼트에서 스위칭 사이클의 함수로서 PCT 소자 저항 증가율

도면11

실시에 2의 장치에 대해 교류 전압에 따른 스위칭 시간의 변화



도면12



PCT 소자에 의해 보호되는 식기 세척기 모터에 대한 전류 프로파일