

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
H01C 7/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194060.3

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111876C

[22] 申请日 1996.3.15 [21] 申请号 96194060.3

[30] 优先权

[32] 1995.3.22 [33] US [31] 08/408,768

[86] 国际申请 PCT/US96/03469 1996.3.15

[87] 国际公布 WO96/29711 英 1996.9.26

[85] 进入国家阶段日期 1997.11.20

[71] 专利权人 雷伊化学公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 J·托思 M·F·瓦藤伯尔格

M·班尼克

审查员 刘红梅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制造电路保护器件的方法

[57] 摘要

一种电器件(1), 其中由导电性聚合物组合物和两电极(5, 7)组成的电阻元件(3)是由一种方法生产的, 在该方法中从由导电性聚合物组合物和电极组成的层压件(9)裁切出器件, 所制备的一种电器件(1)暴露在高于导电性聚合物组合物的熔化温度下热处理, 然后交联。该器件具有改进的 PTC 异常值, 高于由在裁切步骤之前发生交联的普通方法所制备的器件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 制造电路保护器件的方法，其中该电路保护器件包括：
- (A) 电阻元件，它 (i) 具有厚度至多 0.51mm，(ii) 被交联到至少
5 2 Mrads 的当量，而且 (iii) 由一种导电性聚合物组合物组成，该组合物包括：
- (1) 聚合物组分，它具有结晶度至少 20% 和熔点 T_m ，和
(2) 分散在聚合物组分中的颗粒状导电性填料； 和
(B) 两个电极，它们 (i) 连接于电阻元件，(ii) 包括金属箔，和 (iii)
10 能够联通于电源，
该方法包括：
- (a) 制备层压件，该层压件包括位于两金属箔之间的导电性聚合物组合物，
(b) 从层压件上裁切出器件，
15 (c) 将该器件暴露在高于 T_m 的温度 T_t 下进行热处理，
(d) 冷却该器件，和
(e) 交联该器件。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 (c) 中导电线与电极连接。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中交联是通过辐射进行的。
20 4. 根据权利要求 1 的方法，其中温度 T_t 至少是 $(T_m + 20^\circ\text{C})$ 。
5. 根据权利要求 2 的方法，其中导电线借助于焊剂与电极连接。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中电阻元件厚度至多 0.25mm。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中电阻元件的导电性聚合物组合物被交联到 2 - 10 Mrads 的当量。
25 8. 根据权利要求 1 的方法，其中颗粒状导电性填料包括炭黑。

制造电路保护器件的方法

5 发明背景

本发明的领域

10 本发明涉及包括导电性聚合物组合物的电路保护器件或称为电
件，以及制备该器件的方法。

本发明的介绍

15 包括导电性聚合物组合物的电路保护器件是众所周知的。该组合
物包括聚合物组分和分散在其中的颗粒状导电性填料如炭黑或金属。
导电性聚合物组合物描述在US专利No. 4,237,441 (van Konynenburg
等人), No.4,388,607 (Toy 等人), No.4,534,889 (van Konynenburg
等人), No.4,545,926 (Fouts 等人), No.4,560,498 (Horsma 等人),
20 No.4,591,700 (Sopory), No.4,724,417 (Au 等人), No.4,774,024
(Deep 等人), No.4,935,156 (van Konynenburg 等人), No.5,049,850
(Evans 等人), No.5,250,228 (Baigrie 等人), No.5,378,407
(Chandler 等人), 和 No.5,451,919 (Chu 等人), 在US申请No.
08/408,769 (Wartenberg 等人, 1995年3月22日申请), 和在国际
25 专利申请No. PCT/US95/07925(Raychem Corporation, 1995年6月
7日申请)。这些组合物通常显示出正温度系数(PTC)行为, 即它们响
应温度的升高而增加了电阻率, 一般在较小温度范围内。电阻率的这
一增加幅度是PTC异常值(anomaly)高度。

30 PTC 导电性聚合物组合物特别适合于用于电路保护器件如响应环境
温度和/或电流条件的电路保护装置。在正常条件下, 电路保护装置保
持在低的温度, 与电路的负载串连的低的电阻状态。然而, 当暴露于
过电流或过温度条件下时, 该器件提高了电阻, 有效地减少电路负载

的电流。对于许多应用，希望该器件具有尽可能低的电阻和尽可能高的 PTC 异常值。低的电阻是指在正常操作中对电路的电阻有小的贡献。高的 PTC 异常值使该器件能够承受所施加的电压。虽然低电阻器件能够通过改变尺寸来制造，例如将电极之间的距离造得非常的小或器件面积非常的大，但是，最普通的技术是使用具有低电阻率的组合物。导电性聚合物组合物的电阻率能够通过添加更加导电的填料来降低，但是这一般降低 PTC 异常值。对于 PTC 异常值的降低的可能解释是更加导电的填料的添加 (a) 降低了对 PTC 异常值有贡献的结晶聚合物的量，或 (b) 物理上增强了聚合物组分，因此降低了在熔化温度下的膨胀。所以，常常很难同时获得低电阻率和高 PTC 异常值。

本发明概述

即使当制备低电阻率组合物时，为制造电路保护装置所需要的许多加工步骤常常有利于器件电阻率的提高。用于改进器件的电稳定性的方法，例如导电性聚合物的交联，或热处理，常常提高电阻。一种普通的制备器件的技术是从与金属电极一起层压的导电性聚合物片材上冲出或裁切出器件。而这已在 US 专利 No. 5,303,115(Nayar 等人) 中建议，在规定厚度的边缘故意诱发损伤、高度交联的器件能够用来满足严格的电试验(如在 Underwriter's Laboratory Standard 1459(1990 年 6 月 5 日和 1991 年 12 月 13 日)规定的)的要求，我们现已认识到，甚至在较薄的器件上平常的冲孔方法也能够诱发损伤，例如在该器件周边的、可在显微镜下观察到的裂纹。这一损伤降低了 PTC 异常值高度并影响电性能。所以，对该器件有一个要求：在冲孔和加工之后，保留低电阻率和高 PTC 异常值，并显示出良好的电稳定性。

我们现已发现，通过下面的加工技术能够制得具有低电阻、高 PTC 异常值、良好电稳定性和再现性的电路保护器件。在第一方面，本发明公开了一种电路保护器件，它包括：

- (A) 电阻元件，它由导电性聚合物组合物组成，该组合物包括
 - (1) 具有结晶度至少 20%和熔点 T_m 的聚合物组分，和
 - (2) 分散在聚合物组分中的颗粒状导电性填料；和
- (B) 两个电极，它们 (i) 连接于电阻元件，(ii) 包括金属箔，和

(iii) 能够联通于电源,

该器件由包括以下步骤的方法制备:

(a) 从包括位于两金属箔之间的导电性聚合物组合物的层压件上裁切出该器件;

5 (b) 在裁切步骤之后将该器件暴露在高于 T_m 的温度 T_t 下进行热处理; 和

(c) 在热处理之后使导电性聚合物组合物交联,

该器件具有至少一个下述特性:

(i) 电阻元件厚度至多 0.51mm;

10 (ii) 交联水平等同于 1-20 Mrads;

(iii) 交联在单一方法中完成;

(iv) 在 20℃ 下的电阻 R_{20} 为至多 1.0 欧姆; 和

(v) 在 20℃ 下电阻率 ρ_{20} 至多 2.0 欧姆-厘米。

在第二方面, 本发明公开了一种电路保护器件, 它包括:

15 (A) 电阻元件, 它 (i) 具有厚度至多 0.51mm, (ii) 被交联到至少 2 Mrads 的当量, 而且 (iii) 由一种导电性聚合物组合物组成, 该组合物包括:

(1) 聚合物组分, 它具有结晶度至少 20% 和熔点 T_m , 和

(2) 分散在聚合物组分中的颗粒状导电性填料; 和

20 (B) 两个电极, 它们 (i) 连接于电阻元件, (ii) 包括金属箔, 和 (iii) 能够联通于电源,

该器件

(a) 在 20℃ 下具有电阻 R_{20} 至多 1.0 欧姆,

(b) 在 20℃ 下具有电阻率 ρ_{20} 至多 2.0 欧姆-厘米,

25 (c) 具有 PTC 异常值, 从 20℃ 至 $(T_m+5^\circ\text{C})$ PTC 为至少 10^5 , 和

(d) 由一种方法制得, 在该方法中:

(1) 在裁切步骤中已从包括位于两金属箔之间的导电性聚合物组合物的层压件上裁切出该器件, 和

30 (2) 在裁切步骤之后和在交联步骤之前将该器件暴露在高于 T_m 的温度 T_t 下的热处理。

在第三方面, 本发明公开了一种制造电路保护器件的方法, 该电路保护器件包括:

(A) 电阻元件, 它(i) 具有厚度至多 0.51mm, (ii) 被交联到至少 2 Mrads 的当量, 而且(iii)由一种导电性聚合物组合物组成, 该组合物包括:

- 5 (1) 聚合物组分, 它具有结晶度至少 20%和熔点 T_m , 和
(2) 分散在聚合物组分中的颗粒状导电性填料; 和
(B) 两个电极, 它们(i)连接于电阻元件, (ii)包括金属箔, 和(iii)能够联通于电源,

该方法包括:

- 10 (a) 制备层压件, 该层压件包括位于两金属箔之间的导电性聚合物组合物,
(b) 从层压件上裁切出器件,
(c) 将该器件暴露在高于 T_m 的温度 T_t 下的热处理,
(d) 冷却该器件, 和
(e) 交联该器件。

15 附图的简述

由附图说明本发明, 其中图 1 显示了本发明电路保护器件的平面视图;

20 图 2 显示了用来制造本发明的器件的层压件的平面视图;

图 3 显示了由普通方法和由本发明方法制造的器件的、作为温度的函数的电阻率; 和

图 4 显示了由普通方法和由本发明方法制造的器件的、作为温度的函数的电阻。

25 本发明详细描述

30 本发明的电路保护器件包括由导电性聚合物组合物组成的电阻元件。这一组合物包括包含一种或多种结晶性聚合物的聚合物组分。聚合物组分具有至少 20%, 优选至少 30%, 尤其至少 40%的结晶度, 结晶度由差示扫描量热仪(DSC)测定。优选的是聚合物组分包括聚乙烯, 例如高密度聚乙烯, 中等密度聚乙烯, 低密度聚乙烯, 或线性低密度聚

乙烯；乙烯共聚物或三元共聚物，例如乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯/丙烯酸乙酯(EEA)、乙烯/丙烯酸丁酯(EBA)、或其它共聚物，如在国际专利申请 No. PCT/US95/07925(Raychem Corporation, 1995 年 6 月 7 日申请)中描述的那些；氟聚合物，例如聚偏氟乙烯(PVDF)；或
5 这些聚合物中两种或多种的混合物。具有密度至少 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ ，一般 $0.95\text{--}0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 的高密度聚乙烯是特别优选的。对于一些应用，希望将结晶性聚合物与一种或多种另外的聚合物共混，例如弹性体或无定形热塑性聚合物，为的是获得特定的物理性能或热性能，例如，柔性或最高暴露温度。聚合物组分一般占聚合物组合物总体积的 40–80%(体
10 积)，优选 45–75%(体积)，尤其优选 50–70%(体积)。当该组合物希望用于在 20°C 下具有电阻率至多 2.0 欧姆-厘米的电路保护装置时，优选的是该聚合物组分占组合物的总体积的至多 70%(体积)，优选至多 66%(体积)，特别是至多 64%(体积)，尤其是至多 62%(体积)。

聚合物组分具有熔化温度 T_m ， T_m 由差示扫描量热法的吸热峰测
15 量。当存在一个以上的峰时， T_m 被定义为最高温度峰的温度。

分散在聚合物组分中的是颗粒状导电性填料。合适的导电性填料包括炭黑，石墨，金属(例如镍)，金属氧化物，有导电性涂层的玻璃或陶瓷珠粒，颗粒状导电性聚合物，或这些物质的混合物。此类颗粒状导电性填料可以是粉末、珠粒、薄片或纤维形式。优选的是导电性
20 填料包括炭黑，和对于在电路保护装置中使用的组合物来说，特别优选的是炭黑具有 DBP 值为 $60\text{--}120\text{ cm}^3/100\text{ g}$ ，优选 $60\text{--}100\text{ cm}^3/100\text{ g}$ ，特别优选 $60\text{--}90\text{ cm}^3/100\text{ g}$ ，尤其优选 $65\text{--}85\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 。DBP 值是炭黑结构体的量的指数并由单位量的炭黑所吸附的邻苯二甲酸二正丁基酯(DBP)的体积确定。该试验描述在 ASTM D2414-93。所需导电
25 性填料的量是以组合物的所需电阻率及其导电性填料本身的电阻率为基础的。一般来说，颗粒状导电性填料占总组合物的 20–60%(体积)，优选 25–55%(体积)，特别 30–50%(体积)。如果该组合物用于在 20°C 下具有至多 2.0 欧姆-厘米的电阻率的电路保护装置，该导电性填料优选占总组合物的至少 30%(体积)，优选至少 34%(体积)，特别优选至少
30 36%(体积)，最特别优选至少 38%(体积)。

导电性聚合物组合物可包括附加的组分，这些组分包括抗氧化剂，惰性填料，非导电性填料，辐射交联剂(通常称作 prorads 或交联

增强剂), 稳定剂, 分散剂, 偶联剂, 酸清除剂(例如 CaCO_3), 或其它组分。这些组分一般占总组合物的至多 20%(体积)。

该组合物显示出正温度系数(PTC)行为, 即在较小的温度范围内随着温度的升高, 电阻率急剧升高。术语“PTC”用来指具有 R_{14} 值为至少 2.5 和/或 R_{100} 值为至少 10 的组合物或器件, 和优选的是该组合物或器件应具有 R_{30} 值至少 6, 其中 R_{14} 是在 14℃范围的结束和开始的电阻率之比, R_{100} 是在 100℃范围的结束和开始的电阻率之比, 和 R_{30} 是在 30℃范围的结束和开始的电阻率之比。用于本发明器件的组合物在 20℃至($T_m+5^\circ\text{C}$)范围内具有 PTC 异常值为至少 10^4 , 优选至少 $10^{4.5}$, 特别至少 10^5 , 尤其至少 $10^{5.5}$, 即 $\log[\text{在}(T_m+5^\circ\text{C})\text{下的电阻} / \text{在 } 20^\circ\text{C}\text{下的电阻}]$ 是至少 4.0, 优选至少 4.5, 特别至少 5.0, 尤其至少 5.5。如果在低于($T_m+5^\circ\text{C}$)的温度 T_x 下获得最高电阻, 则 PTC 异常值可由 $\log[\text{在 } T_x\text{ 下的电阻} / \text{在 } 20^\circ\text{C}\text{下的电阻}]$ 确定。为了确保加工效果和热历史被平衡, 在测量 PTC 异常值之前应进行至少一个从 20℃至($T_m+5^\circ\text{C}$)和再回到 20℃的热循环。

尽管导电性填料和其它组分在聚合物组分中的分散可通过任何合适的混合方法实现包括溶剂-混合, 但优选的是, 该组合物可通过使用熔融-加工设备包括由诸如 Brabender, Moriyama 和 Banbury 的制造商所制造的混合机, 和连续混料设备如顺转式和逆转式双螺杆挤出机进行熔融加工。在混合之前, 组合物的各组分能够在掺混机如 Henschel™ 掺混机中掺混以改进装入混合设备中的混合物的均匀度。该组合物可通过使用单个熔融混合步骤来制备, 但通常有利的是通过有两个或多个混合步骤的方法来制备它, 如 US 申请 No. 08/408,769(Wartenberg 等人, 1995 年 3 月 22 日申请)。在各混合步骤中, 记录能量比耗(SEC), 即在混合过程中对组合物所做功的总量(MJ/kg)。已在两个或多个步骤中混合的组合物的总 SEC 是各步骤的总和, 取决于颗粒状填料和聚合物组分的量, 由多次混合过程制造的、适合用于本发明的一些器件(即电路保护装置)的组合物具有较低的电阻率, 即低于 10 欧姆-厘米, 优选低于 5 欧姆-厘米, 特别低于 1 欧姆-厘米, 而同时保持适当高的 PTC 异常值, 即至少 4 次十乘幂, 优选至少 4.5 次十乘幂。

在混合后, 组合物能够通过任何合适的方法例如熔融-挤出、注射

-模塑、压制-模塑和烧结进行熔融成形，以生产电阻元件。该元件可以是任何形状，例如矩形，方形，圆形，或环形。对于许多应用，希望将组合物挤出成片材，从该片材裁切、切割或以其它方法切削出电阻元件。在本发明的一个方面，电阻元件的厚度是至多 0.51mm(0.020 英寸)，优选至多 0.38mm(0.015 英寸)，特别是至多 0.25mm(0.010 英寸)，尤其至多 0.18mm(0.007 英寸)。

本发明的电路保护器件可包括电路保护装置，加热器，传感器或电阻器，其中电阻元件按物理和电子方式与至少一个适合于将元件联通于电源的电极接触。电极的类型取决于元件的形状，并可以是，例如，单根或多股绞合线，金属箔，金属筛或金属油墨层。本发明的电路保护器件能够具有任何形状，例如平面形，轴线或八字形，但特别有用的器件包括两个层状电极，优选金属箔电极，和在两电极之间夹导电性聚合物电阻元件。特别合适的箔电极具有至少一个电沉积的表面，优选电沉积的镍或铜。合适的电极公开于 US 专利 No. 4,689,475(Matthiesen)，No.4,800,253 (Kleiner 等人)，和国际申请 No. PCT/US95/07888 (Raychem Corporation, 1995 年 6 月 7 日申请)。通过压制-模塑、压轧-层压或任何其它合适的技术将电极连接于电阻元件。另外还有金属导线例如以线或带条形式能够连接于箔电极，从而与电路实现电联通。还有，能够使用控制该器件的热输出的元件，例如，一个或多个导电性引线。这些引线能够是金属板形式，例如钢、铜、或青铜，或者片形式，可直接或借助于中间层如焊剂或导电性胶粘剂连接于电极。参见 US 专利 No. 5,089,801 (Chan 等人) 和 5,436,609 (Chan 等人)。对于一些应用，优选的是将器件直接连接于电路板。此类连接技术的例子见于国际申请 No. PCT/US93/06480(Raychem Corporation, 1993 年 7 月 8 日申请)，PCT/US94/10137(Raychem Corporation, 1994 年 9 月 13 日申请)，和 PCT/US95/05567(Raychem Corporation, 1995 年 5 月 4 日申请)。

为了改进器件的电稳定性，通常必须把电阻元件进行各种加工技术处理，例如在与电极连接之前或之后，进行交联和/或热处理，随之成形，交联能够通过化学方式或通过辐射，例如使用电子束或 Co^{60} γ 辐射源来进行。交联的水平取决于组合物的所需应用，但一般低于 200 Mrads 的当量，和优选更低，即 1-20 Mrads，优选 1-15 Mrads，特别

地,对于低电压(即低于 60 伏)应用来说,2-10Mrads。对于低于 30 伏的应用来说有用的电路保护装置能够通过辐射该器件至至少 2Mrads 但至多 10Mrads 而制得。

我们发现,如果在该器件从包括处在两金属板之间的导电性聚合物组合物的层压件上裁切之后,在导电性聚合物组合物的交联进行之前,将该器件暴露于热处理,则能够获得大大改进的电稳定性和 PTC 异常值。该器件是在裁切步骤中从层压件上裁切的。在本申请中,术语“裁切”用来包括从层压件上割离或分离出器件的电阻元件的任何方法,例如在国际申请 No. PCT/US95/07420 (Raychem Corporation, 1995 年 6 月 8 日申请)中所述的切割、冲出、剪切、裁切、刻蚀和/或断裂方法。

热处理要求该器件经受高于 T_m 的温度 T_t ,优选至少 $(T_m+20^{\circ}\text{C})$,特别至少 $(T_m+50^{\circ}\text{C})$,尤其至少 $(T_m+70^{\circ}\text{C})$ 。热暴露的时间可以非常地短,但应该足够,以使得电阻元件中的整个导电性聚合物达到至少 $(T_m+5^{\circ}\text{C})$ 的温度。在 T_t 下的热暴露是至少 0.5 秒,优选至少 1.0 秒,特别至少 1.5 秒,尤其至少 2.0 秒。我们发现,从高密度聚乙烯或乙烯/丙烯酸丁酯共聚物制备的器件的合适热处理可通过将器件在已加热至约 $240-245^{\circ}\text{C}$ 温度(即高于 T_m 至少 100°C)的金属熔化浴中浸泡 1.5-2.5 秒时间来实现。此外,让器件通过输送带上的烘箱并将器件暴露在高于 T_m 至少 100°C 的温度中达 3 秒时间,可获得良好结果。在这些方法的任一种中,导电线能够借助于焊剂连接于电极。

在暴露于热处理之后,器件被冷却到低于 T_m 的温度,即冷却到至多 $(T_m-30^{\circ}\text{C})$,优选至多 $(T_m-50^{\circ}\text{C})$,尤其至多 $(T_m-70^{\circ}\text{C})$ 的温度。特别优选的是该器件被冷却至一种温度,在该温度下导电性聚合物组合物达到其最高结晶度的 90%。冷却至室温,尤其冷却至 20°C 是特别优选的。冷却的器件然后进行交联,优选通过辐射。

本发明的器件优选是电路保护装置,它一般在 20°C 下具有电阻 R_{20} 为低于 100 欧姆,优选低于 20 欧姆,特别低于 10 欧姆,尤其低于 5 欧姆,最好是低于 1 欧姆。特别优选的是该器件具有电阻为至多 1.0 欧姆,优选至多 0.50 欧姆,尤其至多 0.10 欧姆,例如 0.001-0.100 欧姆。电阻在从 20°C 到 $(T_m+5^{\circ}\text{C})$ 再到 20°C 的一个热循环之后测量。加热器一般具有电阻至少 100 欧姆,优选至少 250 欧姆,特别是至少 500

欧姆。

当为电路保护装置形式时，该器件在 20℃ 下具有电阻率， ρ_{20} ，至多 10 欧姆-厘米，优选至多 2.0 欧姆-厘米，特别至多 1.5 欧姆-厘米，更特别至多 1.0 欧姆-厘米，尤其至多 0.9 欧姆-厘米，最好至多 0.8 欧姆-厘米。当电路保护器件是加热器时，导电性聚合物组合物的电阻率一般大大高于电路保护装置的电阻率，例如 $10^2 - 10^5$ 欧姆-厘米，优选 $10^2 - 10^4$ 欧姆-厘米。

与在器件被裁切之前把层压件交联的普通方法制备的器件相比，由本发明的方法制造的器件显示出 PTC 异常值的改进。因此，标准器件是从与本发明的器件相同的组合物并按照同样的方法制作，只是对于标准器件，在裁切步骤之前层压件被交联。本发明器件的电阻率 ρ_{20} 低于 $1.20\rho_{20c}$ ，优选低于 $1.15\rho_{20c}$ ，尤其低于 $1.10\rho_{20c}$ ，其中 ρ_{20c} 是在从 20℃ 到 ($T_m+5^\circ\text{C}$) 再到 20℃ 的一个热循环之后测量的标准器件在 20℃ 下的电阻率。还有，本发明的器件的 PTC 异常值是至少 1.15PTC_c ，优选至少 1.20PTC_c ，特别至少 1.25PTC_c ，尤其至少 1.30PTC_c ，其中 PTC_c 是在从 20℃ 到 ($T_m+5^\circ\text{C}$) 再到 20℃ 的一个热循环之后测量的标准器件从 20℃ 到 ($T_m+5^\circ\text{C}$) 的 PTC 异常值。通常，本发明的器件在 PTC 异常值高度上有 40% 以上的提高，而在 20℃ 下电阻率有较少的，即低于 20% 的提高。 ρ_{20} 的电阻率差值， $\Delta\rho_{20}$ ，是从公式 $[(\text{本发明器件的}\rho_{20} - \text{标准器件的}\rho_{20})/(\text{本发明器件的}\rho_{20})]$ 确定的。PTC 异常值的改进， ΔPTC ，是从公式 $[(\text{本发明器件的 PTC} - \text{标准器件的 PTC})/(\text{本发明器件的 PTC})]$ 确定的。

本发明的器件也在电试验中的性能上显示出改进，如循环寿命 (cycle life)，即在进行一系列的将器件转化成高电阻、高温状态的电试验的一段时间中器件的稳定性，和切换耐久性 (trip Endurance)，即在被提升到高电阻、高温状态的一段时间中器件的稳定性。

由附图说明本发明，其中图 1 显示了本发明的电路保护器件 1。由导电性聚合物组合物组成的电阻元件 3 被夹在两金属箔电极 5、7 之间。

图 2 示出了其中导电性聚合物组合物 3 被层压到第一和第二金属箔电极 5、7 上的层压件。各电路保护器件 1 能够沿虚线从层压件 9 上

裁切或冲出。

由下面的实施例说明本发明，其中实施例 1 和由方法 A, C, E 和 G 制备的那些器件是对比实施例。

5 实施例 1(对比)

在 Henschel™ 掺混机中将 60%(体积)的粉末状高密度聚乙烯 (Petrothene™ LB832, 熔点约 135℃, 购自 USI; HDPE) 与 40%(体积) 的炭黑珠粒(Raven™ 430, 粒径 82nm, 结构(DBP)为 80cm³/100g, 和
10 表面积 34m²/g, 购自 Columbian Chemicals; CB)预掺混, 掺混物然后在 185℃下在 3.0 升 Moriyama™ 混合机中混合 4 分钟。冷却混合物, 造粒, 并预混合三次, 混合时间共 16 分钟。混合物然后被压制-模塑, 得到厚度为 0.18mm(0.007 英寸)的片料。通过在 200℃下加压, 将该片料层压在具有厚度约 0.033mm (0.0013 英寸)的两层电沉积镍箔 (购
15 自 Fukuda)之间。使用 3.0MeV 电子束将层压件辐射至 10Mrads, 从层压件上冲出直径 12.7mm(0.5 英寸)的圆片。通过将圆片浸入已加热至 245℃的 63%铅/37%锡的焊接配制剂中约 2.0-3.0 秒而将有 20 AWG 锡涂层的铜导线焊接到各金属箔上, 然后让器件进行风冷, 从而由各圆片形成了器件。为了确定在器件中心和边缘之间 PTC 异常值高度的差值, 使用氯化铁刻蚀液从中心 6.25mm(0.25 英寸)-直径区域或从外部
20 3.175mm(0.125 英寸)周边除去金属箔。该器件的电阻-温度性能是通过将器件放入烘箱中和按一定间隔测量在温度范围 20-160-20℃的电阻来确定的。进行两次温度循环。PTC 异常值的高度在第二循环中被确定为 log(在 140℃的电阻/在 20℃的电阻), 并记录为 PTC₂。结果示
25 于表 I。

实施例 2

根据实施例 1 的操作程序制备器件, 只是从层压件上冲出圆片和
30 在将器件辐射至 10Mrads 之前通过焊剂浸泡而连接导线。如表 I 中所示的结果表明, 在辐射之前焊接的和在焊接过程中暴露于比聚合物的熔化温度高的温度下的器件在中心和边缘区域都具有较高 PTC 异常

值。

实施例 3

5 按照实施例 2 的操作程序制备器件，只是在刻蚀之前再次冲出器件得到直径 8.9mm(0.35 英寸)。对于 6.25mm(0.25 英寸)中心或外部 1.27mm(0.05 英寸)周边进行刻蚀。如表 I 中所示的结果表明，热处理在中心获得良好的 PTC 异常值高度，但随后的冲孔却产生边缘损坏，降低了 PTC 异常值高度。

10

表 I

实施例	过程	PTC ₂ 中心 (十乘幂的次数)	PTC ₂ 边缘 (十乘幂的次数)
1	辐射/冲出/焊接	5.0	4.7
2	冲出/焊接/辐射	6.0	6.0
3	冲出/焊接/辐射/冲出	6.3	3.4

实施例 4 和 5

15 60%(体积)的 Petrothene LB832 与 40%(体积) Raven 430 进行预掺混，掺混物在 60 cm³ Brabender™ 混合机混合 16 分钟。将混合物造粒，粒料然后进行压制-模塑，得到具有表 II 中规定的厚度的片料。与实施例 1 中一样，使用压机，将挤出物层压在两层电沉积镍箔之间。使用普通方法(方法 A)或本发明的方法(方法 B)制备器件。按照实施例
20 1 所述的操作程序，测定 PTC 异常值高度，和计算在 20℃下的电阻率 ρ_{20} 。表 II 中所述结果表明，使用方法 B 的 PTC 异常值显著高于方法 A 的异常值。还有，测定由方法 A 和由方法 B 制备的两器件的 ρ_{20} 值和 PTC 异常值的差值。 ρ_{20} 的差值， $\Delta\rho_{20}$ ， 是从公式 [(方法 B 的 ρ_{20} - 方法 A 的 ρ_{20})/(方法 B 的 ρ_{20})] 确定的。 PTC 异常值的差值， ΔPTC ， 是从
25 方式 [(方法 B 的 PTC - 方法 A 的 PTC)/(方法 B 的 PTC)] 确定的。

方法 A(普通)

使用 3.0MeV 电子束将层压件辐射至 10Mrads, 从层压件上冲出直径 12.7mm(0.5 英寸)的圆片。通过将圆片浸入已加热至 245℃的 63% 铅/37%锡的焊接配制剂中约 3.0 秒而将有 20 AWG 锡涂层的铜导线焊接到各金属箔上, 然后让器件进行风冷, 从而由各圆片形成了器件。

方法 B

从层压件上冲出直径 12.7mm(0.5 英寸)的圆片, 将有 20 AWG 锡涂层的铜导线焊接到各金属箔而连接上导线, 形成器件。通过将圆片浸入已加热至 245℃的 63%铅/37%锡的焊接配制剂中约 3.0 秒, 和让器件风冷, 来进行焊接。使用 3.0MeV 电子束将器件辐射至 10Mrads。

实施例 6-9

按照实施例 1 的方法制备不同厚度的层压件。根据方法 A 或 B 制备器件。图 3 显示了由普通方法 A, 和方法 B(本发明的方法)制备的实施例 6 的器件的电阻率-温度曲线。

实施例 10-12

65%(体积)的 Petrothene LB832 与 35%(体积)的 Lampblack™ 101(粒度为 95nm 的炭黑, DBP 为 100cm³/100g, 表面积 20m²/g, 购自 Degussa)进行预掺混, 掺混物然后在 Moriyama 混合机中混合 16 分钟。挤出组合物, 和根据方法 A 或 B 制备器件。

实施例 13-15

通过在 70mm(2.75 英寸)Buss™ 捏合机中混合制备实施例 10-12 的组合物。组合物被压制-模塑, 和根据方法 A 或方法 B 制备器件。

表 II

实施例	厚度 (mm)	方法 A		方法 B		$\Delta\rho_{20}$ (%)	ΔPTC (%)
		ρ_{20} ($\Omega\text{-cm}$)	PTC (十乘幂)	ρ_{20} ($\Omega\text{-cm}$)	PTC (十乘幂)		
4	0.33	1.17	6.9	1.46	9.5	19.9	27.4
5	0.66	0.75	5.7	0.83	7.4	9.6	23.0
6	0.17	1.33	4.1	1.43	6.8	7.0	39.7
7	0.33	1.30	7.1	1.40	8.5	7.1	16.5
8	0.53	1.50	9.0	1.53	8.9	2.0	-1.1
9	0.91	1.54	8.3	1.66	8.5	7.2	2.4
10	0.18	0.75	3.6	0.71	6.5	-5.6	44.6
11	0.25	0.76	4.1	0.75	8.6	-1.3	52.3
12	0.51	0.75	5.4	0.83	9.8	9.6	44.9
13	0.14	0.70	3.1	0.80	5.7	12.5	45.6
14	0.30	0.66	4.5	0.75	7.1	12.0	36.6
15	0.53	0.64	4.4	0.76	5.9	15.8	25.4

实施例 16-22

5

通过在 Henschel 掺混机中将粉末状 Petrothene LB832 (HDPE) 与 Raven 430 按照表 III 中所示体积百分数的量进行预掺混, 测定将含有不同量的炭黑的器件暴露于热处理的效果。然后使用 70mm(2.75 英寸) Buss 捏合机混合该掺混物形成粒料。对于实施例 21, 实施例 20

10 的粒料第二次通过 Buss 捏合机。对于实施例 22, 实施例 21 的粒料第三次通过 Buss 捏合机。记录在配料共混过程中所使用的功率的总量, 即能量比耗 (SEC) (MJ/kg)。各组合物的粒料通过片料口模挤出, 得到厚度为 0.25mm(0.010 英寸) 的片料。挤出的片料按照实施例 1 中那样进行层压。然后通过方法 C(普通方法) 或 D(本发明的方法) 制备器件。

15

方法 C(普通)

使用 3.0MeV 电子束将层压件辐射至 5Mrads, 从层压件上冲出直径 12.7mm(0.5 英寸)的圆片。通过将圆片浸入已加热至 245℃的 63% 铅/37%锡的焊接配制剂中约 1.5 秒而将有 20 AWG 锡涂层的铜导线焊接到各金属箔上, 然后让器件进行风冷, 从而由各圆片形成了器件。

方法 D

从层压件上冲出直径 12.7mm(0.5 英寸)的圆片, 将有 20 AWG 锡涂层的铜导线焊接到各金属箔而连接上导线, 形成器件。通过将圆片浸入已加热至 245℃的 63%铅/37%锡的焊接配制剂中达约 1.5 秒, 和让器件风冷, 来进行焊接。使用 3.0MeV 电子束将器件辐射至 5Mrads。

按照实施例 1 的操作程序测定器件的电阻 - 温度性能。从在第一和第二循环中在 20℃下所记录的电阻分别计算电阻率值, ρ_1 和 ρ_2 。

PTC 异常值的高度对于第一和第二循环被确定为 $\log$ (在 140℃下的电阻/在 20℃下电阻), 并按十乘幂分别记录为 PTC_1 和 PTC_2 。还要计算由方法 C 与方法 D 制备的器件的对于第一和第二循环的电阻率值和 PTC 异常值的差值。对于第一循环的在 20℃下的电阻率差值, $\Delta\rho_1$, 是从公式 $[(\text{方法 D 的 } \rho_1 - \text{方法 C 的 } \rho_1)/(\text{方法 D 的 } \rho_1)]$ 确定的。对于第二循环的在 20℃下的电阻率差值, $\Delta\rho_2$, 是从公式 $[(\text{方法 D 的 } \rho_2 - \text{方法 C 的 } \rho_2)/(\text{方法 D 的 } \rho_1)]$ 确定的。对于第一循环的 PTC 异常值的差值, ΔPTC_1 , 是从公式 $[(\text{方法 D 的 } PTC_1 - \text{方法 C 的 } PTC_1)/(\text{方法 D 的 } PTC_1)]$ 确定的。对于第二循环的 PTC 异常值的差值, ΔPTC_2 , 是从公式 $[(\text{方法 D 的 } PTC_2 - \text{方法 C 的 } PTC_2)/(\text{方法 D 的 } PTC_2)]$ 确定的。表 III 中所示的结果表明, 就各组合物的第一和第二热循环的 PTC 异常值而言, 由本发明制备的器件(即方法 D)大于由普通方法(即方法 C)制备的器件。对于第二热循环而言差异是十分显著的。对于第二热循环, 虽然由方法 D 制备的器件的电阻率提高了, 但电阻率的提高显著低于 PTC 异常值的提高。

表 III

实施例	16	17	18	19	20	21	22
CB(体积%)	32	34	36	38	40	40	40
HDPE(体积%)	68	66	64	62	60	60	60
SEC(MJ/kg)	2.52	2.48	3.06	3.31	3.64	6.01	8.96
方法 C							
ρ_1 (欧姆-厘米)	2.02	1.27	0.98	0.76	0.58	0.65	0.76
PTC ₁ (十乘幂)	7.30	6.36	5.81	5.04	3.95	4.89	5.25
ρ_2 (欧姆-厘米)	2.08	1.34	1.02	0.81	0.56	0.67	0.73
PTC ₂ (十乘幂)	7.89	6.69	6.19	5.25	4.08	5.09	5.49
方法 D							
ρ_1 (欧姆-厘米)	1.48	1.05	0.83	0.70	0.53	0.63	0.65
PTC ₁ (十乘幂)	8.39	7.86	7.38	6.27	4.54	5.79	6.50
ρ_2 (欧姆-厘米)	2.27	1.47	1.09	0.86	0.60	0.71	0.76
PTC ₂ (十乘幂)	8.86	8.29	7.65	6.39	4.58	5.95	6.74
$\Delta\rho_1$ (%)	-36.4	-21.0	-18.1	-8.6	-9.4	-3.2	-16.9
ΔPTC_1 (%)	13.0	19.1	21.2	19.6	13.0	15.5	19.2
$\Delta\rho_2$ (%)	8.4	8.8	6.4	5.8	6.7	5.6	3.9
ΔPTC_2 (%)	10.9	19.3	19.1	17.8	10.9	14.5	18.5

实施例 23-26

- 5 按照实施例 21 的操作程序, 61%(体积)的 Petrothrn LB832 与 39%(体积)的 Raven 430 进行混合。将组合物挤出得到 0.30mm(0.012 英寸)厚的片料, 将其与两层电沉积的镍-铜箔(类型 31, 厚度 0.043mm(0.0013 英寸), 购自 Fukuda)压轧-层压以生产层压件。然后由方法 E(普通方法)或 F(本发明的方法)制备器件。

10

方法 E(普通)

通过使用 3.0MeV 电子束将层压件辐射至 10Mrads, 从层压件上剪

- 下尺寸为 $5.1 \times 5.1\text{mm}$ (0.2×0.2 英寸) 或 $20 \times 20\text{mm}$ (0.8×0.8 英寸) 的圆片。通过将圆片浸入已加热至 245°C 的 63% 铅/37% 锡的焊接配制剂中约 2.5 秒而将有 20 AWG 锡涂层的铜导线焊接到各金属箔上, 然后让器件进行风冷, 从而由各圆片形成了器件。通过将它们浸入 Hysol™
- 5 DK18-05 粉末状环氧树脂(购自 Dexter 公司的一种环氧树脂-酸酐复合物, 含有 30-60%(按重量)熔凝硅石, 2% 三氧化铋, 5-10% 二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA), 和 30-60% 的双酚-A 环氧树脂)中而包封器件。粉末在 155°C 下固化 2 小时。该器件然后热循环 6 次, 每一循环是在 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度下从 -40°C 到 85°C 再到 -40°C , 在 -40°C 和 85°C 下停留时间
- 10 30 分钟。

方法 F

- 从层压件上剪下尺寸为 $5.1 \times 5.1\text{mm}$ (0.2×0.2 英寸) 或 $20 \times 20\text{mm}$ (0.8×0.8 英寸) 的片。按热曲线 (thermal profile) 对片进行热处理, 其中温度在 11 秒中从 20°C 升高至 240°C , 在 240°C 下保留 3 秒, 然后经 65 秒降至 20°C 。然后按照方法 E, 对片进行辐射, 连接导线, 包封, 和热循环。

- 在两循环中, 在 $20^\circ\text{C} - 140^\circ\text{C}$ 范围内测定电阻-温度性能。在两个
- 20 循环中 PTC 异常值都被测定为 $\log$ (在 140°C 下的电阻/在 20°C 下的电阻), 并对于第一循环记录为 PTC_1 和对于第二循环记录为 PTC_2 。表 IV 中所示结果表明, 与由本发明的方法制造的器件相比, 由普通方法制造的器件具有显著低的 PTC 异常值。电稳定性通过试验下述的循环寿命和切换耐久性确定。结果表明, 一般来说, 由本发明的方法制造的
- 25 器件具有改进的电阻稳定性。

循环寿命(cycle life)

- 在由器件与开关, 及 16 伏、24 伏或 30 伏的 DC 电源和限制初始电
- 30 流至 100A 的固定电阻器串联所组成的电路中试验器件。每一循环包括: 对电路通电 6 秒使器件切换至高电阻状态, 然后关闭电源达 120 秒。间断地, 解除电压, 器件被冷却 1 小时, 测量 20°C 下的电阻。记

录归一化电阻， R_N ，即(在每一间隔测量的 20℃下的电阻/在 20℃下初始电阻)。

切换耐久性(trip endurance)

5

在由器件与开关,及 16 伏或 30 伏的 DC 电源和限制初始电流至 40A 的固定电阻器串联所组成的电路中试验器件。器件切换至高电阻状态并定期解除。在每一间隔之后,让器件冷却 1 小时和测量在 20℃下的电阻。记录归一化电阻 R_N 。

10

表 IV

实施例	23	24	25	26
尺寸(mm)	5.1 × 5.1	5.1 × 5.1	20 × 20	20 × 20
方法	E	F	E	F
电阻(毫欧姆)	70.9	82.1	4.41	4.77
PTC ₁ (十乘幂)	5.0	7.2	5.1	7.2
PTC ₂ (十乘幂)	4.9	7.5	5.1	7.4
循环寿命 R_N				
16V: 100 次循环	1.07	1.00	1.10	1.02
500 次循环	3.04	1.30	1.11	1.00
1000 次循环	3.31	2.00	1.16	1.00
2000 次循环	5.34	3.84	1.28	1.04
24V: 100 次循环	1.15	1.32	1.05	1.00
500 次循环	1.57	1.56	1.07	0.96
1000 次循环	2.20	2.12	1.11	1.04
2000 次循环	3.59	4.18	1.20	1.10
30V: 100 次循环	1.44	1.22	1.09	1.04
500 次循环		1.63	1.10	1.01
1000 次循环		1.81	1.17	1.07
2000 次循环		3.10	1.25	1.11
切换耐久性 R_N				

16V: 5 分钟	1.23	1.22	1.26	1.15
24 小时	1.35	1.21	1.35	1.16
96 小时	1.68	1.45	1.53	1.25
366 小时	2.78	2.31	2.00	1.57
723 小时	4.23	3.39	2.71	1.89
30V: 5 分钟	1.31	1.26	1.34	1.16
24 小时	2.04	1.32	1.60	1.24
96 小时	2.59	1.82	1.71	
366 小时	10.6	3.54	2.23	1.63
723 小时	595	7.56	2.93	1.98

实施例 27 和 28

64%(体积)的乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物(购自 Quantum Chemical Corporation 的 Enathene™ EA705-009, 含有 5%丙烯酸正丁酯, 熔融指数 3.0g/10min, 熔化温度 105℃)与 36%(体积)的 Raven 430 预掺混, 掺混物在已加热至 175℃的 350cm³ Brabender 混合机中混合 12 分钟。将混合物造粒, 粒料被挤出成片料, 在压机中片料被层压在两层 Type 31 箔之间。由方法 G(普通方法)制备实施例 27 的器件; 由方法 H(本发明的方法)制备实施例 28 的器件。

方法 G(普通)

使用 3.0MeV 电子束将层压件辐射至 10Mrads 和从层压件上裁切尺寸为 5.1×12.1×0.23mm(0.2×0.475×0.009 英寸)的片。按照方法 E 通过焊接 20AWG 导线, 形成器件。在 20℃下器件的电阻是 0.071 欧姆。

方法 H

从层压件裁切尺寸 5.1×12.1×0.23mm(0.2×0.475×0.009 英寸)

的片。按照方法 E 连接导线，然后通过回流烘箱中暴露在 290℃ 下约 3.5 秒对器件进行热处理。在冷却至室温后，使用 3MeV 电子束将器件辐射至 10Mrads。在 20℃ 下器件电阻是 0.096 欧姆。

图 4 显示了实施例 27 和 28 的电阻（欧姆）作为温度函数的曲线。

- 5 显然，由本发明的方法制造的器件比由普通方法制造的器件具有显著更高的 PTC 异常值。

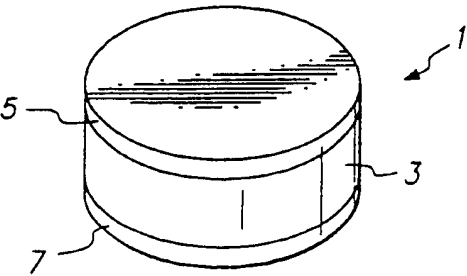


图 1

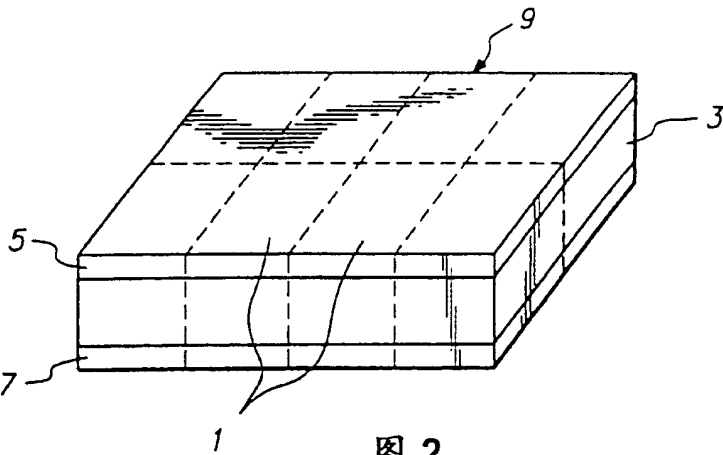


图 2

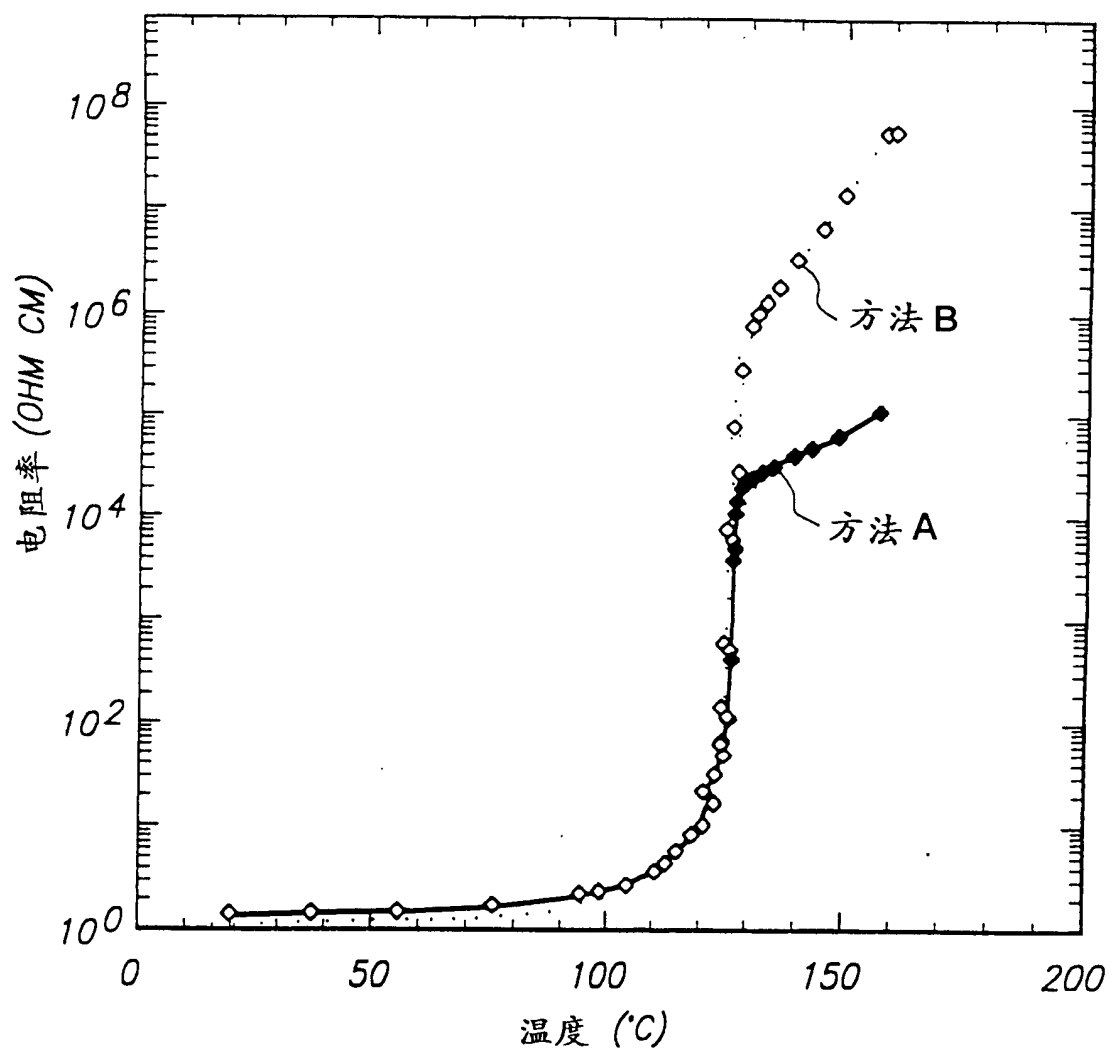


图 3

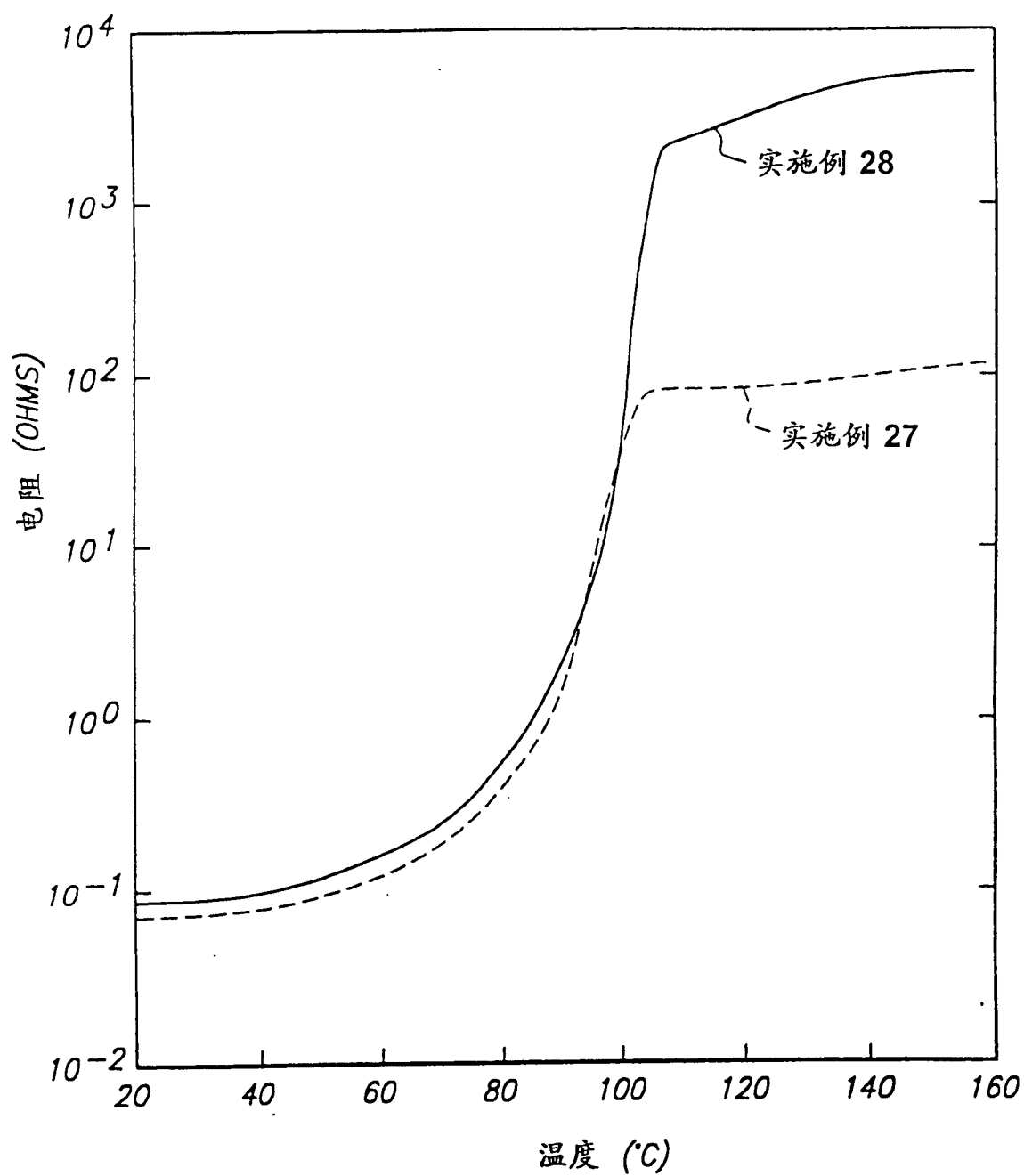


图 4