

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 696 036 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.02.1996 Patentblatt 1996/06

(51) Int Cl.⁶: H01C 7/02

(21) Anmeldenummer: 95810464.8

(22) Anmeldetag: 12.07.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

(30) Priorität: 01.08.1994 DE 4427161

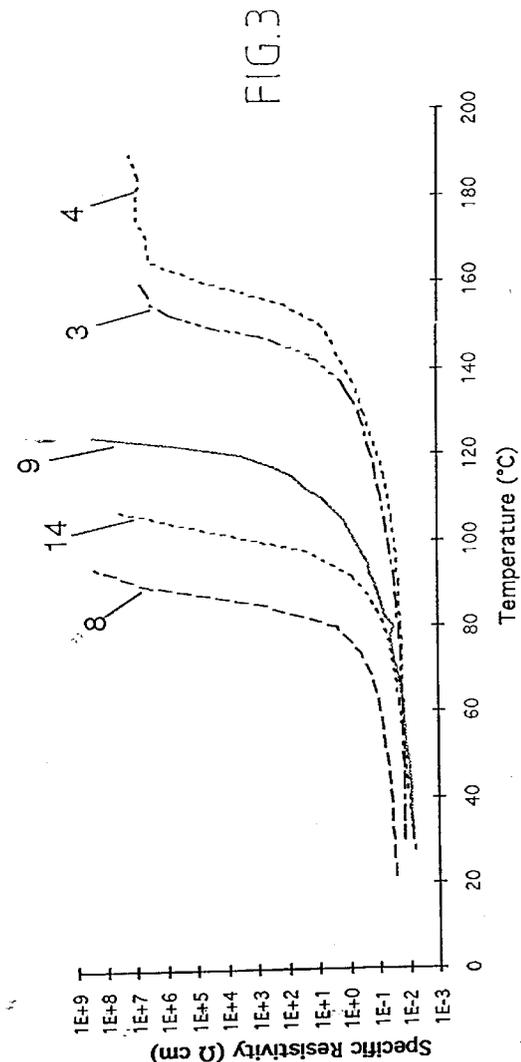
(71) Anmelder: ABB RESEARCH LTD.
CH-8050 Zürich 11 (CH)

(72) Erfinder:
• Strümpfer, Ralf, Dr.
CH-5412 Gebenstorf (CH)
• Loitzl, Ruzica
CH-5416 Kirchdorf (CH)
• Ritzer, Leopold
CH-5432 Neuenhof (CH)

(74) Vertreter: Kaiser, Helmut, Dr. et al
CH-5401 Baden (CH)

(54) Verfahren zur Herstellung eines PTC-Widerstandes und danach hergestellter Widerstand

(57) Das Verfahren dient der Herstellung eines PTC-Widerstandes von geringem spezifischem Widerstand und hoher Stromtragfähigkeit bei erhöhten Temperaturen. Hierbei werden ein Polymer und ein pulverförmiger Füllstoff aus elektrisch leitfähigem Material miteinander vermischt. Aus der Mischung wird bei erhöhten Temperaturen der Widerstandskörper gebildet. Als Polymer wird ein Material mit einer derart hohen Glasübergangs-, Schmelz- oder Vernetzungstemperatur ausgewählt, dass der PTC-Übergang erst bei einer Temperatur grösser 140°C eintritt. Als Füllstoff wird ein Material ausgewählt, welches gegenüber Russ oder Silber härter und oxidationsbeständiger ist. Vor dem Mischen wird der Füllstoff unter Vakuum oder unter einer nichtoxidierenden Atmosphäre, insbesondere Schutzgas, gelagert und/oder chemisch geätzt. Eine zusätzliche Verbesserung der Eigenschaften des nach diesem Verfahren hergestellten PTC-Widerstands kann erreicht werden, wenn das Polymer bei der Bildung des Widerstandskörpers in mindestens zwei Temperaturstufen gehärtet oder getempert wird.



EP 0 696 036 A1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

5 Bei der Erfindung wird ausgegangen von einem Verfahren zur Herstellung eines PTC-Widerstandes nach dem einleitenden Teil von Patentanspruch 1. Die Erfindung betrifft auch einen nach diesem Verfahren hergestellten PTC-Widerstand sowie eine besonders bevorzugte Verwendung dieses PTC-Widerstandes.

STAND DER TECHNIK

10 Ein Verfahren zur Herstellung eines Widerstands mit PTC-Verhalten ist beispielsweise in WO-A-9119297 beschrieben. Bei diesem Verfahren wird pulverförmiges Material auf der Basis eines Polyolefins, wie insbesondere Polyäthylen, Polypropylen oder Polybuten, oder irgendein anderes lineares Polymer, wie etwa Polyamid, Polyäthylenterephthalat, Polybutenterephthalat oder Polyoxymethylen, mit pulverförmigem leitendem Material, wie Russ, einem reinen Metall, wie
15 Nickel, Wolfram, Molybdän, Cobalt, Kupfer, Silber oder Aluminium, einer Legierung, wie Messing, einem Borid, wie ZrB_2 oder TiB_2 , einem Carbid, wie TaC, WC oder ZrC, einem Nitrid, wie ZrN oder TiO, oder einem Oxid, wie V_2O_3 oder TiO, vermischt. Das Polymer nimmt hierbei mindestens 30 und das elektrisch leitfähige Material mindestens 20 Volumenprozent der sich ergebenden Mischung ein. Aus der Mischung wird eine Platte geformt, welche zusammen mit daran angebrachten Elektroden bei erhöhter Temperatur verpresst wird.

20 Die Temperatur ist hierbei so eingestellt, dass das Polymer zumindest an den Kornoberflächen schmilzt und so die Platte zu einem kompakten, Elektroden tragenden Körper verdichtet wird. Dieser Körper weist einen spezifischen elektrischen Kaltwiderstand von typischerweise 30 bis 50 $m\Omega\cdot cm$ auf und durchläuft bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise oberhalb 80°C, einen PTC-Übergang. Der spezifische elektrische Widerstand erhöht sich dabei um viele Größenordnungen. Dieses Verfahren ist vor allem zur Herstellung von PTC-Widerständen auf der Basis von thermoplastischen Polymeren geeignet.

25 Ein Verfahren zur Herstellung von PTC-Widerständen auf der Basis eines duromeren Polymers ist beschrieben in T.R.Shrouf et al. "Composite PTC thermistors utilizing conducting borides, silicides, and carbides" J. of Material Science 26(1991) 145-154. Hierbei werden Epoxidharz und Füllstoffe auf der Basis von elektrisch leitfähigen Boriden, wie Titan-, Niob- oder Zirkoniumborid, Carbiden, wie Titanborid, oder Siliciden, wie Niob-, Wolfram- oder Molybdänsilicid, bei Zimmertemperatur vermischt und die resultierende Mischung in Formen abgegossen und bei ca. 80°C zu Widerstandskörpern ausgehärtet. Die Widerstandskörper werden sodann poliert und mit Elektroden versehen. Widerstandskörper auf
30 der Basis eines von der Fa. Polysciences Inc. unter der Handelsbezeichnung Spurr vertriebenen Epoxidharzes und der vorgenannten Boride, Carbide oder Silicide weisen je nach Art und Anteil des Füllstoffs bei Zimmertemperatur Kaltwiderstände von mehr als 5 $\Omega\cdot cm$ auf.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

35 Der Erfindung, wie sie in Patentanspruch 1 angegeben ist, liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dessen Hilfe es in einfacher und sicherer Weise gelingt, unabhängig von der Art des verwendeten Polymers PTC-Widerstände mit sehr geringem Kaltwiderstand und grosser Nennstromtragfähigkeit herzustellen.

40 Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich durch Verfahrensschritte aus, welche mit geläufigen Mitteln leicht durchzuführen und einfach zu kontrollieren sind. Durch geeignete Auswahl und Behandlung von Polymer und Füllstoff wird nicht nur der spezifische Kaltwiderstand des nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerstands gegenüber vergleichbar bemessenen Widerständen nach dem Stand der Technik erheblich herabgesetzt, zugleich ist auch eine hohe PTC-Übergangstemperatur dieses Widerstands gewährleistet. Eine hohe PTC-Übergangstemperatur ermöglicht eine höhere Arbeitstemperatur des Widerstands. Da die durch freie oder erzwungene Konvektion bedingte Kühlung des Widerstands proportional der Differenz zwischen Arbeitstemperatur und der Umgebungstemperatur ist, und da die durch Abstrahlung bedingte Kühlung sogar proportional der vierten Potenz der Arbeitstemperatur ist, kann der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Widerstand mit vergleichsweise hohen Nennströmen belastet werden, ohne dass er unzulässig hoch erwärmt wird.

45 Der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte PTC-Widerstand ist daher besonders interessant für Leistungsanwendungen und kann mit grossem Vorteil als Bauelement mit einem spezifischen Kaltwiderstand kleiner 25 $m\Omega\cdot cm$ und/oder mit einer hohen Stromtragfähigkeit bei Temperaturen oberhalb 100°C verwendet werden. Dies insbesondere dann, wenn durch geeignete Kombination von Polymer und Füllstoff sowie nach Durchführung geeigneter Wärmebehandlungsschritte der Widerstandshub, das heisst das Verhältnis seines ohmschen Widerstandes R_{heiss} nach dem PTC-Übergang zu seinem ohmschen Widerstand R_{kalt} bei Raumtemperatur, mindestens 10^8 , in geeigneten Fällen sogar 10^{10} bis 10^{12} beträgt. Es können dann im heissen Zustand besonders hohe elektrische Feldstärken gehalten
55

werden. Hierfür besonders geeignet sind insbesondere amorphe Polymere, wie Duromere auf der Basis von Epoxid. Solche PTC-Widerstände zeichnen sich bei geeigneter Materialauswahl und Behandlung durch einen äusserst geringen Kaltwiderstand aus. Beim Aushärten schrumpft das Epoxid und baut innere Spannungen auf, durch welche die einzelnen Füllstoffteilchen unter gleichzeitiger Reduktion ihrer Kontaktwiderstände gegeneinander gepresst werden. Durch Auswahl harter Füllstoffteilchen wird zugleich erreicht, dass bei dem zum PTC-Übergang führenden Erwärmen des Widerstands die einzelnen Füllstoffteilchen infolge der sich dehnenden Polymermatrix rasch voneinander getrennt werden und somit ein Verkleben der Teilchen, wie dies bei vergleichsweise weichen Füllstoffen möglich ist, mit Sicherheit vermieden wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich im allgemeinen dann in vorteilhafter Weise ausführen, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- Wahl eines verglichen mit üblicherweise verwendeten Materialien, wie Silber und/oder Russ, harten Füllstoffs,
- Wahl eines Füllstoffs, der nur schwer ein isolierendes Oxid bildet,
- Herstellung und Lagerung des Füllstoffs unter Schutzgas,
- Entfernen einer gegebenenfalls vorhandenen Oxidhaut durch chemisches Ätzen,
- Wahl von Füllstoffteilchen mit mittleren Durchmessern vorzugsweise grösser 10 µm,
- Wahl des Füllstoffgehalts vorzugsweise grösser 30 Vol%, und
- Wahl eines Epoxidharzes mit einer hohen Glasübergangstemperatur, vorzugsweise grösser 130°C, oder eines Thermoplasten mit einer hohen Schmelztemperatur, welche vorzugsweise grösser 140°C ist, oder eines thermoplastischen Elastomers, das vorzugsweise bei Temperaturen grösser 140°C vernetzt wird, oder eines Copolymeren, das wie beispielsweise Polyurethan-Copolymere ein sich durchdringendes Netzwerk, ein sogenanntes "Interpenetrating Network" (IPN) mit hoher, vorzugsweise oberhalb 140°C liegender, Schmelztemperatur bildet.

Amorphe Polymer, wie insbesondere Epoxide, haben sich bei der Herstellung von PTC-Widerstände für Leistungsanwendungen besonders bewährt. Dies vor allem deswegen, da verglichen mit einem PTC-Widerstand auf der Basis eines Thermoplasts ein PTC-Widerstand auf der Basis von Epoxid im allgemeinen einen erheblich niedrigeren spezifischen Kaltwiderstand aufweist. Das Epoxid schrumpft nämlich beim Aushärten und baut dabei innere Spannungen auf. Hierbei werden die leitfähigen Teilchen des Füllstoffs aufeinander gepresst und können unter bestimmten Voraussetzungen den Kontaktwiderstand zwischen benachbarten Teilchen ganz erheblich reduzieren. Eine wichtige Voraussetzung ist hierbei, dass die einzelnen Teilchen ausreichend hart sind, und sich beim Expandieren der Polymermatrix infolge starker Erhitzung des Widerstandes, etwa beim Auftreten eines Kurzschlussstroms, voneinander trennen. Nur dann ist das Auftreten eines PTC-Überganges gewährleistet und wird ein Verkleben der Füllstoffteilchen, wie dies bei vergleichsweise weichem Material, wie etwa Silber möglich ist, mit Sicherheit vermieden. Als Polymere besonders bewährt haben sich amid-, insbesondere diciandiamid-, oder anhydridgehärtete Epoxide. Möglich ist auch die Zugabe eines oder mehrerer Katalysatoren. Solche Polymere weisen vergleichsweise hohe Glasübergangstemperaturen auf und verfügen zudem über einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten grösser 10^{-5} . Zusätzlich ist bei Duromeren oberhalb der PTC-Übergangstemperatur die Formstabilität des PTC-Widerstandes gewährleistet.

Neben solchen Epoxiden sind auch Hochtemperatur-Thermoplaste als Polymer geeignet. Insbesondere Thermoplaste mit einem grossen kristallinen Anteil können verwendet werden, wie etwa Polypropylen (PP) mit einer Schmelztemperatur (T_m) von ca 165°C, thermoplastische Polyurethane (TPU; $T_m \approx 120-200^\circ\text{C}$), Polybutylenterephthalat (PBT; $T_m \approx 120-200^\circ\text{C}$), Polyäthylenterephthalat (PET; $T_m \approx 255^\circ\text{C}$), Polyäthylennaphtalat (PEN; $T_m \approx 262^\circ\text{C}$), Polyphenylensulfid (PPS; $T_m \approx 288^\circ\text{C}$), Syndiotaktisches Polystyrol (s-PS; $T_m \approx 263^\circ\text{C}$), Polyätherätherketon (PEEK; $T_m \approx 334^\circ\text{C}$), Polyarylätherketon (PAEK; $T_m \approx 380^\circ\text{C}$), Polybenzamid-azol (PBI; $T_m \approx 700^\circ\text{C}$), Fluorkunststoffe (T_m bis 330°C), Thermoplastisches Polyimid (TPI; $T_m \approx 406^\circ\text{C}$) oder Copolymere oder Mischungen davon.

Bei der Verwendung eines Hochtemperatur-Thermoplasten, empfiehlt es sich, dass das erfindungsgemässe Verfahren einen der nachfolgend aufgelisteten Verfahrensschritte enthält:

- der Füllstoff wird mit einem Knetter in den heissen Thermoplasten eingemischt, oder
- der Füllstoff wird trocken mit Pulver aus dem thermoplastischen Material vermischt, oder
- thermoplastisches Material wird auf die Oberfläche der Füllstoffteilchen polymerisiert oder in einem Lösungsmittel

gelöst mit dem Füllstoff vermischt und die Mischung anschliessend etwa durch Gefrieren oder Sprühen getrocknet.

Die hieraus resultierenden Materialien werden in einer Form heissgepresst oder in einem Spritzgussverfahren geformt. Um einen erwünscht hohen Kristallinitätsgrad des Polymers zu erreichen, werden die Materialien unterhalb der Schmelztemperatur nachgetempert. Zusätzlich kann durch thermische, chemische oder Strahlenvernetzung eine besonders hohe Formstabilität erreicht werden.

Besonders geeignete Füllstoffe - allein oder in Mischung - sind typischerweise Metallboride, wie TiB_2 oder ZrB_2 , Metallcarbide, wie TiC oder VC, Metallnitride, wie TiN, Metalloxide, wie RuO_2 , und/oder Metallsilizide, wie $MoSi_2$ oder WSi_2 und/oder ein Metall, wie insbesondere Mo, Ni und/oder W. Die Füllstoffe können massive und/oder hohle Teilchen aufweisen. Sie können aber auch Teilchen von Kern-Schale-Struktur aufweisen, wobei die Schale aus einem der vorgenannten Boride, Carbide, Nitride, Oxide oder Silizide und der Kern aus einem praktisch unlegierten Metall, wie Ni, W, Ti, Zr, Mo, Co oder Al, einer Legierung, wie Messing, oder einem Oxid auf der Basis von Ti oder V, wie insbesondere TiO , V_2O_3 oder VO, gebildet ist.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung und die damit erzielbaren weiteren Vorteile werden nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

In den Zeichnungen sind Ausführungsbeispiele der Erfindung vereinfacht dargestellt, und zwar zeigt die

Fig. 1 in perspektivischer Ansicht einen nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerstand auf der Basis einer Polymermatrix und darin eingebetteter elektrisch leitender Füllstoffteilchen,

Fig.2 ein Diagramm, in dem der spezifische Widerstand [$\Omega\cdot cm$] eines nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerstands (1) sowie von Vergleichswiderständen auf der Basis eines Epoxids (8) und eines Thermoplasts (15, 16) in Funktion der Temperatur [$^{\circ}C$] dargestellt ist,

Fig.3 ein Diagramm, in dem der spezifische Widerstand [$\Omega\cdot cm$] von zwei nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerständen (4, 9) sowie von drei Vergleichswiderständen (3, 8, 14) jeweils auf der Basis eines Epoxids in Funktion der Temperatur [$^{\circ}C$] dargestellt ist,

Fig.4 ein Diagramm, in dem der spezifische Widerstand [$\Omega\cdot cm$] von drei nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerständen (5, 6, 7), welche bei unterschiedlichen Verfahrensbedingungen hergestellt wurden, in Funktion der Temperatur [$^{\circ}C$] dargestellt ist,

Fig.5 ein Diagramm, in dem der spezifische Widerstand ρ [$\Omega\cdot cm$] von zwei nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerständen (10, 11) auf der Basis eines thermoplastischen Polymers in Funktion der Temperatur [$^{\circ}C$] dargestellt ist,

Fig.6 ein Diagramm, in dem der spezifischen Kaltwiderstand [$m\Omega\cdot cm$] von vier PTC-Widerstandsfamilien I, II, III, IV jeweils auf der Basis eines Epoxids oder Thermoplasts und mit jeweils gleichem Füllstoffanteil in Funktion vom mittleren Durchmesser der Füllstoffteilchen dargestellt ist, und

Fig.7 ein Diagramm, in dem der spezifische Widerstand [$\Omega\cdot cm$] eines PTC-Widerstands auf der Basis eines Hochtemperaturthermoplasts in Funktion der Temperatur [$^{\circ}C$] dargestellt ist.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

In Fig.1 ist ein PTC-Widerstand mit einem zwischen zwei Anschlusselektroden e_1 , e_2 angeordneten Widerstandskörper w dargestellt. Dieser Widerstandskörper w ist aus einem Material mit einem vergleichsweise geringen spezifischen Kaltwiderstand von typischerweise einigen $m\Omega\cdot cm$ und weist im Verhältnis zu seiner Querschnittsfläche von beispielsweise einigen Quadratzentimetern eine vergleichsweise grosse, im Zentimeterbereich liegende Länge auf. Sein Widerstandshub, ist grösser 10^8 und beträgt typischerweise $10^{10}\cdot 10^{12}$. Die genannten Eigenschaften begünstigen seine Verwendung für Leistungsanwendungen im kV-Spannungsbereich, da er trotz seiner grossen Länge bei Dauerbelastung noch eine relativ hohe Stromdichte führen kann und da er nach dem PTC-Übergang im hochohmigen Zustand problemlos hohe Spannungen halten kann. Zugleich weist der Widerstandskörper w eine hohe PTC-Übergangstemperatur von typischerweise mehr als $130^{\circ}C$ auf. Dies ermöglicht eine höhere Arbeitstemperatur des Widerstandes. Da die durch freie oder erzwungene Konvektion bedingte Kühlung des Widerstands proportional der Differenz zwischen Ar-

beitstemperatur und der Umgebungstemperatur ist, und da die durch Abstrahlung bedingte Kühlung sogar proportional der vierten Potenz der Arbeitstemperatur ist, kann dieser Widerstand mit vergleichsweise hohen Nennströmen belastet werden, ohne dass er unzulässig hoch erwärmt wird.

5 Nachfolgend werden Verfahren beschrieben, welche eine besonders vorteilhafte Fertigung dieses Widerstands ermöglicht haben: In einem Mischer wurden elektrisch leitfähige, pulverförmige Füllstoffe, welche zuvor unter Vakuum
oder unter einer nichtoxidierenden Atmosphäre, insbesondere unter Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon, gelagert
und/oder chemisch geätzt wurden, mit flüssigen Harzen auf der Basis von Epoxid homogen vermengt. Um bei der
10 nachfolgenden Weiterverarbeitung Sedimentation zu vermeiden, wurde das Harz hierbei bei erhöhter Temperatur, von
beispielsweise 50-80°C, angeliert. Nach Zugabe eines Härters, vorzugsweise auf der Basis von Dicyandiamid oder
Anhydrid, wurde das resultierende Gemisch in eine Form gegossen oder im Spritzguss verarbeitet und bei Temperaturen
zwischen 120 und 220°C zu den Widerstandskörpern w ausgehärtet. Die Elektroden e_1 , e_2 wurden nach dem Aushärten
im allgemeinen auf polierte Stirnflächen der Widerstandskörper aufgedampft oder aufgeklebt, wurden zum Teil aber
bereits schon beim Giessen und nachfolgenden Aushärten in den Widerstand eingebaut.

15 In weiteren Ausführungsbeispielen wurden pulverförmige, elektrisch leitfähige Füllstoffe, welche zuvor unter Vaku-
um oder unter einer nichtoxidierenden Atmosphäre, insbesondere Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon, gelagert
und/oder chemisch geätzt wurden, mit pulverförmigen Thermoplasten vermischt. Die resultierenden Mischungen wurden
zusammen mit den Elektroden in Formen gefüllt und bei erhöhter Temperatur zu den Widerständen verpresst.

Die verwendeten Ausgangsmaterialien, die Temperaturbedingungen beim Härten der Epoxide, die Temperatur- und
Druckbedingungen beim Pressen der Thermoplaste und die physikalischen Eigenschaften der nach dem erfindungs-
gemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerstände, wie PTC-Übergangstemperatur, Glasübergangstemperatur und
20 spezifischer elektrischer Kaltwiderstand, sind aus den nachfolgenden beiden Tabellen sowie aus den Figuren 2 bis 5
sowie 7 zu entnehmen.

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel	Polymer	Füllstoff	Härtung(Temperung)
5 1	Araldit ^R	66 Vol% Ni (ca. 60 µm, geätzt)	20h bei 140°C
10 2	Araldit ^R	29 Vol% Ni/Ag (20-80 µm; Silber- beschichtung)	20h bei 140°C
15 3	Araldit ^R	43 Vol% TiB ₂ (100-200µm, geätzt)	20h bei 140°C
20 4	Araldit ^R	43 Vol% TiB ₂ (63-100 µm; geätzt)	20h bei 140°C + 2h bei 180°C
25 5	Epikote ^R	43 Vol% TiB ₂ (100-200µm, geätzt)	2h bei 160°C
30 6	Epikote ^R	43 Vol% TiB ₂ (100-200µm, geätzt)	2h bei 160°C + 16h bei 140°C
35 7	Epikote ^R	43 Vol% TiB ₂ (100-200µm, geätzt)	2h bei 160°C + 16h bei 140°C + 2h bei 200°C
40 8	Spurr ^R	43 Vol% TiB ₂ (63-100µm)	24h bei 80°C
45 9	Spurr ^R	43 Vol% TiB ₂ (100-200µm, geätzt)	24h bei 120°C
50 10	PPS	43 Vol% TiB ₂ (<45µm, geätzt)	3min bei 300°C und 139MPa
55 11	PPS	43 Vol% TiB ₂ (<45µm, geätzt)	3min bei 300°C und 4h bei 260°C bei jeweils 139 MPA
	12a	PE 25 Vol% TiB ₂ (100-200µm, geätzt)	
	12b	wie 12a, jedoch 30 Vol% TiB ₂	
	12c	wie 12a, jedoch 35 Vol% TiB ₂	
	12d	wie 12a, jedoch 40 Vol% TiB ₂	
	12e	wie 12a, jedoch 55 Vol% TiB ₂	
	14	Spurr ^R 43 Vol% TiB ₂ (63-100 µm, geätzt)	24h bei 80°C
	15	PE 50 Vol% TiB ₂	

Beispiel	Polymer	Füllstoff	Härtung(Temperatur)
5 16	PE	Russ (Fa. Raychem)	
17	s-PS	50 Vol% TiB ₂ ($<45 \mu\text{m}$, geätzt)	
10 18	PE	60 Vol% TiB ₂ ($1-5 \mu\text{m}$), geätzt	

15 Araldit^R = gehärtetes Polymer, hergestellt aus Araldit F und HY905 (Handelbezeichnungen für ein Epoxidharz und einen Härter der Fa. Ciba Geigy), gemischt im Gewichtsverhältnis 1:1.

20 Epikote^R = gehärtetes Polymer, hergestellt aus Epikote 828, Epicure MNA und HY 960 (Handelbezeichnungen für ein Epoxidharz, einen Härter und einem Beschleuniger der Fa. Shell, gemischt im Gewichtsverhältnis 100:90:1.

25 Spurr^R = gehärtetes Polymer, hergestellt aus Vinylcyclohexendioxid (VCD), Diglycidyläther von Polypropylenglycol (mit der Handelsbezeichnung D.E.R.736 der Fa. Polyscience Inc.), Nonenyl-Succinanhydrid (NSA) und Dimethylaminoäthanol (DMAE), gemischt im Gewichtsverhältnis 10:4:26:0,4.

30 PPS = Polyphenylensulfid

PE = Polyäthylen

35 s-PS = Syndiotaktisches Polystyrol

Beispiel	PTC-Übergangs- temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Glasübergangs- temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	spez. Kaltwider- stand $\rho[\text{m}\Omega \cdot \text{cm}]$
40 1	160	104	5
2	-	104	26
45 3	150	104	14
4	160	105	13,5
50 5	140	79	7
6	160	124	19
7	200	144	45
55 8	85	80	26

Beispiel	PTC-Übergangs- temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Glasübergangs- temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	spez. Kaltwider- stand ρ [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$]
9	120	90	7
10	250		4
11	260		11
12a	130		85000
12b	130		460
12c	130		240
12d	130		30
12e	130		18
14	100	80	6
15	130		29
16	130		844
17	260		97
18	130		25

Aus den Tabellen und Fig.2 ist ersichtlich, dass durch Wahl eines geeigneten Epoxids mit einer Glasübergangstemperatur grösser 100°C und eines geeignet ausgebildeten und vorbehandelten Füllstoffs ausreichender Härte ein PTC-Widerstand (Beispiel 1) mit einem geringen spezifischen Kaltwiderstand, mit einer hohen PTC-Übergangstemperatur und mit einem Widerstandshub grösser 10^8 hergestellt werden kann. Gegenüber einem vergleichbar bemessenen - aber nach dem Stand der Technik hergestellten - PTC-Widerstand etwa auf der Basis von Epoxy und TiB_2 (Beispiel 8) oder Polyäthlen und TiB_2 (Beispiele 15, 16) weist ein solcher Widerstand einen geringeren Kaltwiderstand und eine höhere PTC-Übergangstemperatur auf, was seinen Einsatz für Leistungsanwendungen begünstigt. Aus Fig.2 ersichtlich ist auch die Wichtigkeit der Wahl des geeigneten Füllstoffs. Ist nämlich der Füllstoff zu weich gewählt (Beispiel 2), so verkleben die Füllstoffteilchen und tritt ein PTC-Übergang nicht mehr auf.

Aus den Tabellen und den Figuren 2, 3 und 4 ist ersichtlich, dass durch geeignete Wärmebehandlung die PTC-Übergangstemperaturen der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerstände zum Teil ganz beträchtlich erhöht werden. Derart behandelte Widerstände können bei höheren Arbeitstemperaturen betrieben werden und weisen somit eine grössere Nennstromtragfähigkeit als nicht wärmebehandelte Widerstände auf. Eine geeignete Wärmebehandlung ist im allgemeinen ein mehrstündiges Härten oder Nachhärten bei einer gegenüber der üblichen Härtetemperatur (Beispiele 3, 5, 8, 14) erhöhten Temperatur (Beispiele 4, 7, 9), kann aber auch in einem mehrstündigen Nachhärten bei einer vergleichsweise tiefen Temperatur bestehen (Beispiel 6). Bei geeigneter Wahl des Epoxids lassen sich so bei geeignet ausgeführtem Aushärten PTC-Übergangstemperaturen T_c bis zu 200°C erreichen. Der spezifische Kaltwiderstand ρ der wärmebehandelten Widerstände übertrifft denjenigen unbehandelte Widerstände oft erheblich. Da der spezifische Widerstand selbst bei Temperaturen bis 150°C kleiner $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ist, können geeignet hergestellte Widerstände (Beispiele 4, 6, 7) zur Nennstromführung in Vorrichtungen eingesetzt werden, in denen über grosse Zeiträume Temperaturen von 100 bis 150°C auftreten.

Besonders hohe PTC-Übergangstemperaturen können mit bestimmten thermoplastischen Polymeren erreicht werden. Aus den Tabellen und den Figuren 5 und 7 ist ersichtlich, dass mit Polyphenylsulfid (PPS) oder syndiotaktischem Polystyrol (s-PS) als Polymer und TiB_2 als Füllstoff PTC-Übergangstemperaturen von mindestens 250°C erreicht werden. Da der spezifische Widerstand eines aus einem derartigen Material hergestellten Widerstands selbst bei Temperaturen von 190 - 220°C kleiner $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ist, kann ein solcher Widerstand einen verhältnismässig hohen Nennstrom tragen. Durch geeignete Wärmebehandlung (Beispiel 11) wird der spezifische Widerstand zwischen 180 und 270°C zum überwiegenden Teil ganz erheblich herabgesetzt, wodurch dessen Nennstromtragfähigkeit bei den genannten hohen Temperaturen gegenüber einem nicht wärmebehandelten Widerstand ganz wesentlich heraufgesetzt wird.

Die Stromtragfähigkeit eines erfindungsgemäss ausgebildeten PTC-Widerstands aus PPS und TiB_2 (Beispiel 10) von annähernd quaderförmiger Gestalt (Länge ca. 20 mm , Querschnitt ca. 30 mm^2) wurde mit einem PTC-Widerstand nach dem Stand der Technik aus PE und TiB_2 (Beispiel 15) mit entsprechenden Abmessungen verglichen. Hierbei waren

die PTC-Widerstände in einem Wasserbad ($T=65^{\circ}\text{C}$) mit direkter Anströmung (20 l/min) der PTC-Widerstände mit Wasser von ebenfalls 65°C angeordnet. Durch die Widerstände wurde während ca. 6 min ein konstanter Strom geführt. Trat während dieser Zeit kein PTC-Übergang auf, wurde der Strom vergrössert und der Messzyklus wiederholt. Als Mass für die Stromtragfähigkeit wurde der Stromwert ermittelt, bei dem gerade noch kein PTC-Übergang auftrat. Für den Widerstand nach der Erfindung ergab sich so eine Stromdichte von ca. 120 A/cm^2 , für den Widerstand nach dem Stand der Technik hingegen nur eine Stromdichte von ca. 50 A/cm^2 .

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass bei einem PTC-Widerstand gemäss den Beispielen 12a-12e ein Gehalt an Füllstoff von mehr als 30 Volumenprozent vorgesehen sein sollte, um einen geringen spezifischen Kaltwiderstand zu erzielen. Entsprechendes gilt auch für alle nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten PTC-Widerstände.

Die mittleren Durchmesser der Teilchen des Füllstoffs sollten zweckmässigerweise grösser $10\text{ }\mu\text{m}$ sein, da so einerseits eine gute elektrische Kaltleitfähigkeit erreicht wird. Dies ist aus Fig.6 ersichtlich, in der der spezifische elektrische Kaltwiderstand ρ (bei ca. 30°C) von vier PTC-Widerständen I (Basis Polyäthylen und 50 Vol% TiB_2), II (Basis Polyäthylen und 35 Vol% TiB_2), III (Basis Epoxid Spurr^R und 35 Vol% TiB_2) und IV (Basis Polyäthylen und 60 Vol% TiB_2 gemäss Beispiel 18) in Abhängigkeit von der Grösse ψ der Füllstoffteilchen dargestellt ist. Sind die Teilchen grösser $60\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $100\text{ }\mu\text{m}$, so wird eine besonders gute elektrische Kaltleitfähigkeit erreicht. Um eine gute Verarbeitbarkeit der Ausgangskomponenten bei der Herstellung der erfindungsgemässen Widerstände zu gewährleisten, ist es zweckmässig, die Grösse der Füllstoffteilchen auf $500\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise sogar auf $200\text{ }\mu\text{m}$ zu begrenzen. Die Füllstoffteilchen können in Form von Fraktionen vorliegen mit typischen mittleren Teilchendurchmessern zwischen $100\text{ }\mu\text{m}$ und $200\text{ }\mu\text{m}$ oder $63\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ oder gegebenenfalls auch zwischen $32\text{ }\mu\text{m}$ und $45\text{ }\mu\text{m}$ oder aber $10\text{ }\mu\text{m}$ und $32\text{ }\mu\text{m}$. Ein relativ kleiner spezifischer Kaltwiderstand wird auch dann erreicht, wenn der Füllstoff einen relativ grossen Volumenanteil an groben Teilchen mit mittleren Durchmessern von beispielsweise $63\text{ }\mu\text{m}$ bis $100\text{ }\mu\text{m}$ und einen relativ kleinen Volumenanteil an feinen Teilchen mit Durchmessern bis beispielsweise $10\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines PTC-Widerstandes mit einem zwischen Kontaktanschlüssen angeordneten Widerstandskörper aus Verbundwerkstoff mit einer Polymer-Matrix und einem in die Polymer-Matrix eingebetteten pulverförmigen Füllstoff aus elektrisch leitfähigem Material, bei dem das Polymer und der Füllstoff miteinander vermischt werden und aus der Mischung bei erhöhten Temperaturen der Widerstandskörper gebildet wird, dadurch gekennzeichnet,

(a) dass als Polymer ein Material mit einer derart hohen Glasübergangs-, Schmelz- oder Vernetzungstemperatur ausgewählt wird, dass der PTC-Übergang erst bei einer Temperatur grösser 140°C eintritt, und

(b) dass als Füllstoff ein Material ausgewählt wird, welches gegenüber Russ oder Silber härter und oxidationsbeständiger ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff vor dem Mischen unter Vakuum oder unter einer nichtoxidierenden Atmosphäre, insbesondere Schutzgas, gelagert und/oder chemisch geätzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer bei der Bildung des Widerstandskörpers in mindestens zwei Temperaturstufen gehärtet oder getempert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer ein Duomer auf der Basis eines amid- oder anhydridgehärteten Epoxids mit einer Glasübergangstemperatur grösser 100°C , ein Thermoplast oder ein Copolymer mit einer Schmelztemperatur grösser 140°C oder ein thermoplastisches Elastomer mit einer Vernetzungstemperatur grösser 140°C und als Füllstoff ein Metallborid, -carbid, -nitrid, -oxid und/oder -silizid und/oder ein Metall, insbesondere Mo, Ni und/oder W, ausgewählt werden.

5. PTC-Widerstand mit einem zwischen Kontaktanschlüssen angeordneten Widerstandskörper aus Verbundwerkstoff mit einer Polymer-Matrix und einem in die Polymer-Matrix eingebetteten pulverförmigen Füllstoff aus elektrisch leitfähigem Material, bei dem das Polymer und der Füllstoff miteinander vermischt sind und aus der Mischung bei erhöhten Temperaturen der Widerstandskörper gebildet ist, dadurch gekennzeichnet,

(a) dass das Polymer ein Material mit einer derart hohen Glasübergangs-, Schmelz- oder Vernetzungstemperatur ist, dass der PTC-Übergang erst bei einer Temperatur grösser 140°C eintritt, und

(b) dass der Füllstoff ein Material ist, welches gegenüber Russ oder Silber härter und oxidationsbeständiger ist.

- 5
6. PTC-Widerstand nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Füllstoff mindestens 30 Volumenprozent beträgt.
7. PTC-Widerstand nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mittleren Durchmesser der Teilchen des Füllstoffs überwiegend grösser 10 μm sind.
- 10
8. PTC-Widerstand nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mittleren Durchmesser der Füllstoffteilchen kleiner 500 μm sind.
9. PTC-Widerstand nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mittleren Durchmesser der Füllstoffteilchen überwiegend zwischen 60 und 200 μm liegen.
- 15
10. PTC-Widerstand nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mittleren Durchmesser der Füllstoffteilchen überwiegend zwischen 60 und 100 μm liegen.
11. PTC-Widerstand nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Fraktionen vorgesehen sind, von denen eine erste Teilchen kleiner 10 μm und eine zweite Teilchen grösser 60 μm und kleiner 200 μm enthält.
- 20
12. PTC-Widerstand nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Füllstoff Metallboride, wie TiB_2 oder ZrB_2 , Metallcarbide, wie TiC oder VC , Metallnitride, wie TiN , Metalloxide, wie RuO_2 , und/oder Metallsilizide, wie MoSi_2 oder WSi_2 und/oder ein Metall, wie insbesondere Mo, Ni und/oder W, und als Polymer amid-, insbesondere dicyandiamid-, oder anhydridgehärtete Epoxide und Hochtemperatur-Thermoplaste mit einem grossen kristallinen Anteil, wie insbesondere Polypropylen, thermoplastische Polyurethane (TPU), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyäthylenterephthalat (PET), Polyäthylennaphtalat (PEN), Polyphenylensulfid (PPS), syndiotaktisches Polystyrol (s-PS), Polyätherätherketon (PEEK), Polyarylätherketon (PAEK), Polybenzamidazol (PBI), Fluorkunststoffe, thermoplastisches Polyimid (TPI) oder Copolymere oder Mischungen verwendet werden.
- 25
13. PTC-Widerstand nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff massive und/oder hohle Teilchen und/oder Teilchen von Kern-Schale-Struktur aufweist, wobei die Schale aus einem der genannten Boride, Carbide, Nitride, Oxide und/oder Silizide und der Kern aus einem praktisch unlegierten Metall, wie Ni, W, Ti, Zr, Mo, Co oder Al, einer Legierung, wie Messing, oder einem Oxid auf der Basis von Ti oder V, wie insbesondere TiO , V_2O_3 oder VO , gebildet ist.
- 30
- 35
14. Verwendung des Widerstandes nach Anspruch 5 als Bauelement mit einem spezifischen Kaltwiderstand kleiner 25 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ und/oder mit einer hohen Stromtragfähigkeit bei Temperaturen oberhalb 100°C und/oder mit einer Widerstandserhöhung zwischen seinem Widerstand im kaltleitenden Zustand und seinem Widerstand nach Ausführung des PTC-Übergangs von mindestens 10^8 , vorzugsweise 10^{10} .
- 40
- 45
- 50
- 55

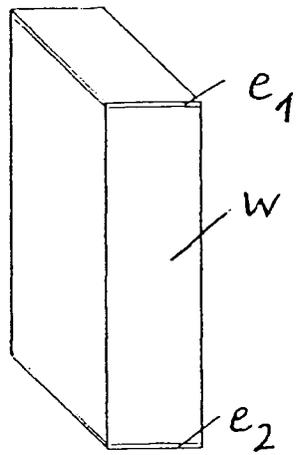


FIG. 1

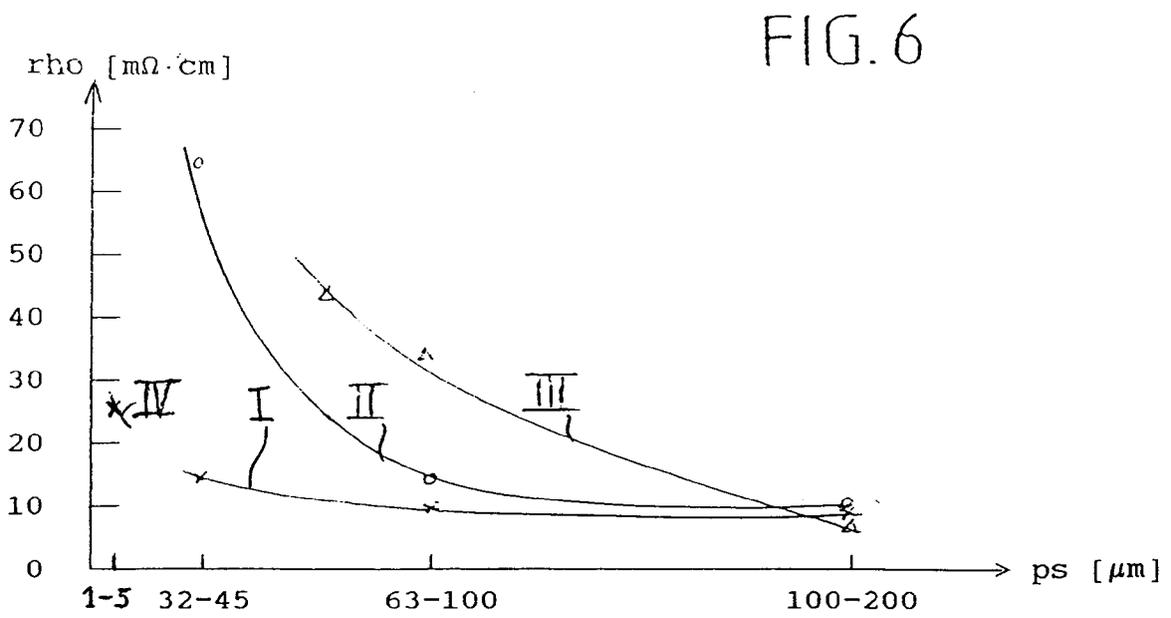


FIG. 6

FIG. 2

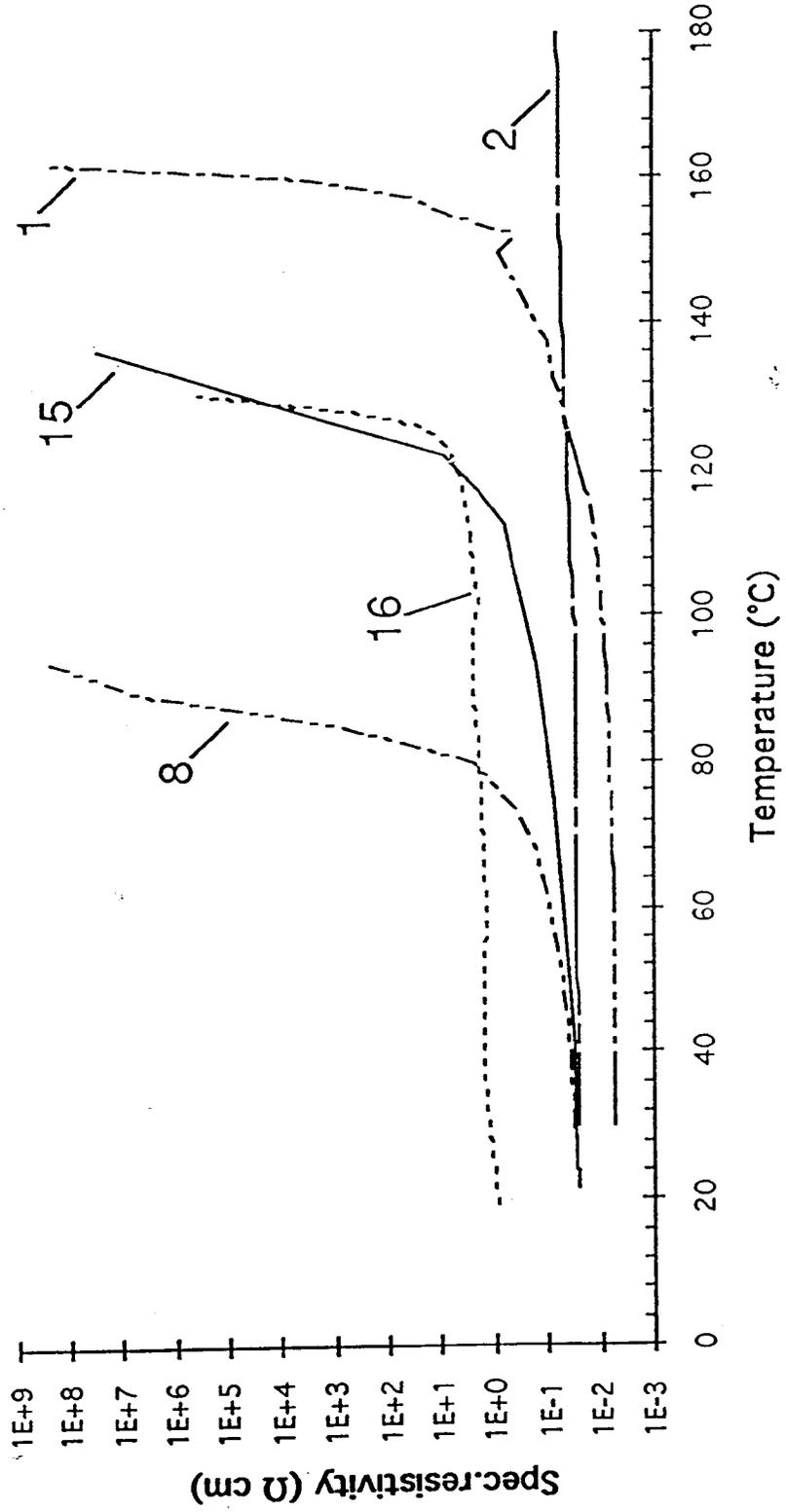
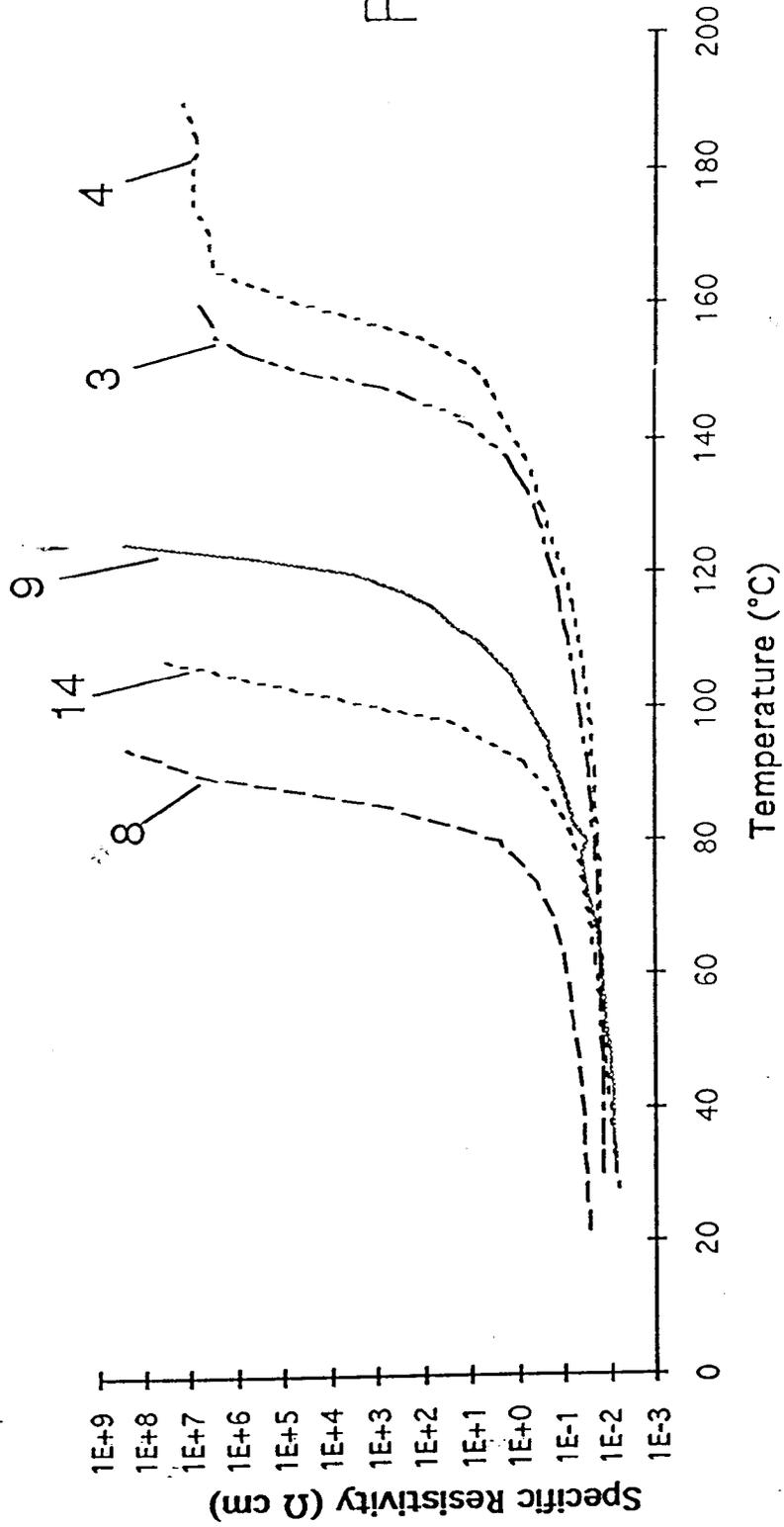
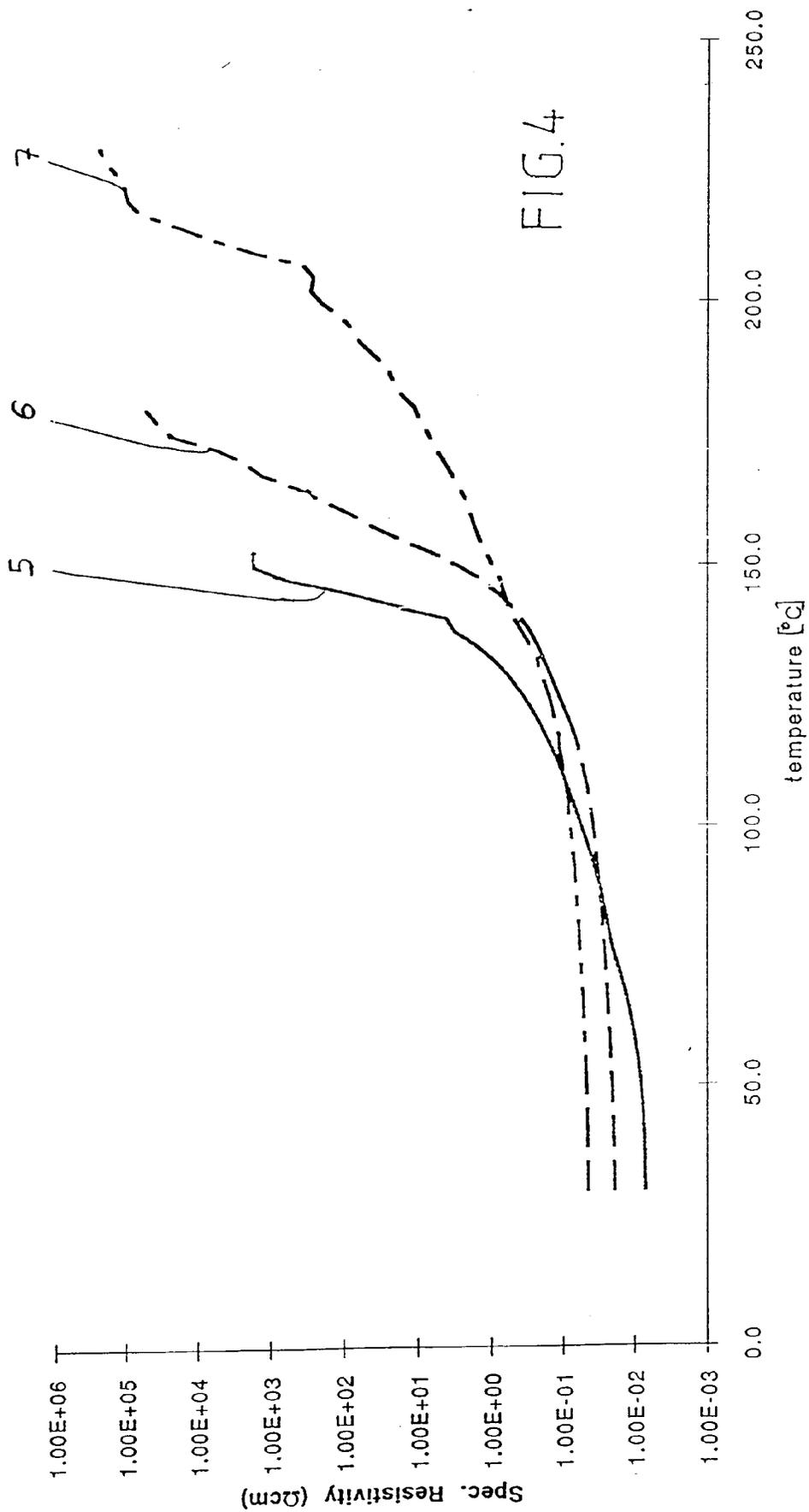


FIG.3





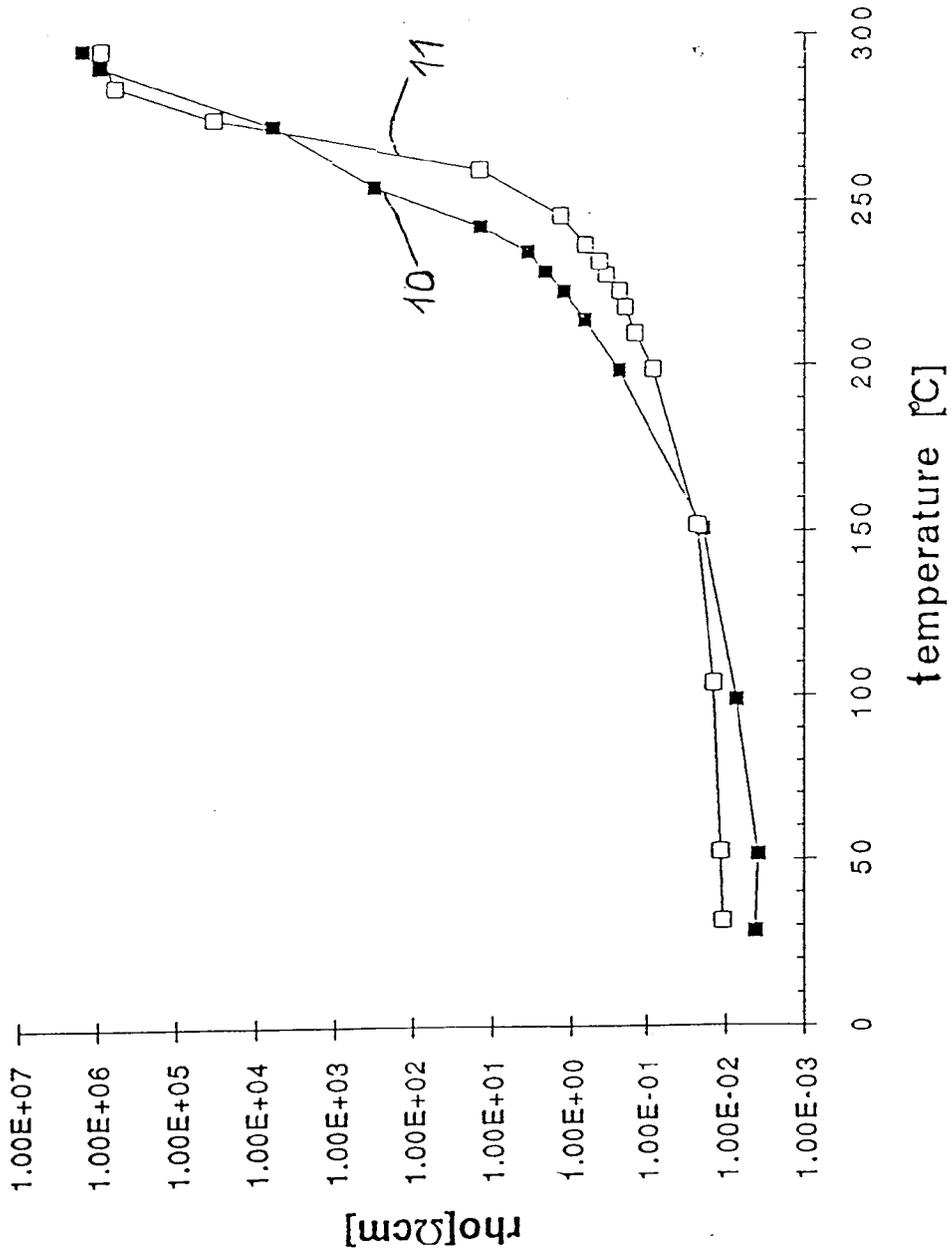
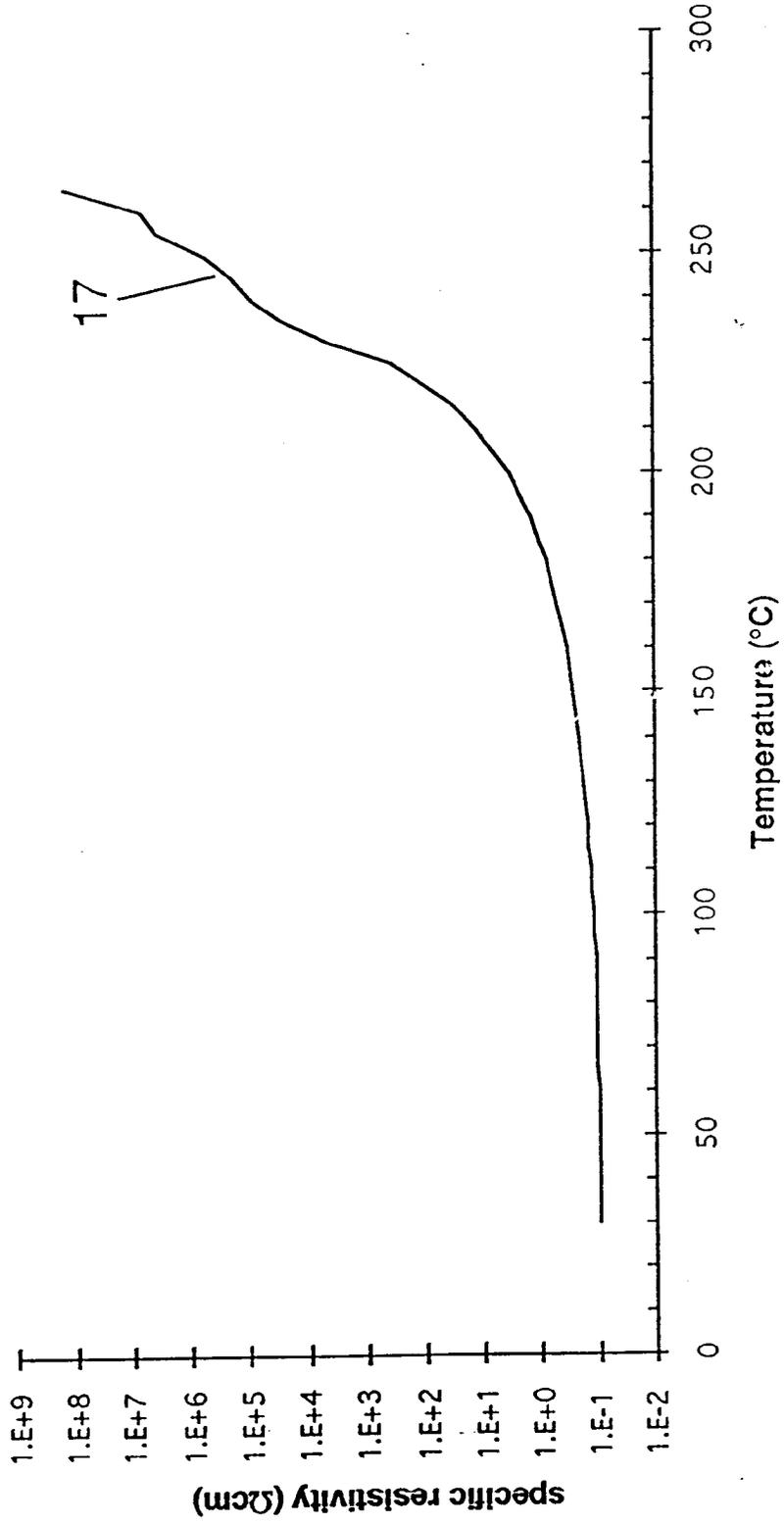


FIG.5

FIG.7





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 81 0464

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, Bd. 26, Nr. 1, Januar 1991 LONDON, Seiten 145-154, XP 000371800 T.R. SHROUT ET AL. * Seite 145, Spalte 2, Absatz 4 - Seite 146, Spalte 1, Absatz 3 * * Seite 149, Spalte 1, Absatz 2 - Seite 149, Spalte 2, Absatz 3 * * Seite 153, Spalte 1, Absatz 2 - Seite 153, Spalte 2, Absatz 2 * ---	1,4-6,8, 12,14	H01C7/02
D,A	WO-A-91 19297 (ASEA BROWN BOVERI AB) * Seite 3, Absatz 1 - Absatz 2 * * Seite 5, Absatz 2 - Seite 6, Absatz 2 * ---	1,4-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	WO-A-93 26014 (RAYCHEM CORPORATION) * Seite 3, Zeile 5 - Zeile 35 * * Seite 6, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 24 * * Seite 8, Zeile 19 - Zeile 23 * * Seite 9, Zeile 33 - Zeile 36 * * Seite 10, Zeile 6 - Zeile 15 * ---	1,4-8, 12,13	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14 no. 273 (E-0940), 13.Juni 1990 & JP-A-02 086087 (TDK CORP) 27.März 1990, * Zusammenfassung * -----	1,4,5,12	H01C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29.August 1995	Goossens, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (02.82) (P04/C03)