

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 780 849 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.1997 Patentblatt 1997/26

(51) Int Cl.⁶: **H01C 7/02**

(21) Anmeldenummer: **96810818.3**

(22) Anmeldetag: **22.11.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **23.12.1995 DE 19548741**

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

(72) Erfinder:
• **Strümpfer, Ralf, Dr.**
5412 Gebenstorf (CH)

- **Garbin, Andreas**
5314 Kleindöttingen (CH)
- **Glatz-Reichenbach, Joachim, Dr.**
5404 Baden-Dättwil (CH)
- **Skindhøj, Jörgen, Dr.**
5400 Baden (CH)

(74) Vertreter: **Kaiser, Helmut, Dr. et al**
Asea Brown Boveri AG
Immaterialgüterrecht (TEI)
Haselstrasse 16/699 I
5401 Baden (CH)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Materials für PTC-Widerstände**

(57) Ein Material für einen PTC-Widerstand wird durch Zumischen eines pulverförmigen Füllstoffs, bestehend aus mindestens einer Metallverbindung aus einer der Gruppen Boride, Carbide, Nitride, Oxide, Silicide zu einem semikristallinen thermoplastischen Matrixmaterial wie Polyethylen, insbesondere HD-Polyethylen in

der Schmelze, anschliessendes Extrudieren zu Platten von einer Dicke von 1,3 mm - 2,5 mm und Vernetzung der verfestigten Platten durch Elektronenbestrahlung mit einer Dosis von 10 kGy - 75 kGy, vorzugsweise 25 kGy - 50 kGy hergestellt. Das Material ist reissfest und zeichnet sich durch hohe Kennlinienstabilität vor mit tieferen oder höheren Dosen bestrahlten Proben aus.

EP 0 780 849 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Materials für PTC-Widerstände gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Ein derartiges Verfahren ist aus der US-A-5 313 184 bekannt.

Es ist seit langem bekannt, die mechanische und elektrische Stabilität von PTC-Widerständen aus einem semikristallinen thermoplastischen Polymer wie Polyethylen, Polypropylen u. a. als Matrixmaterial, dem ein pulverförmiger Füllstoff aus elektrisch leitendem Material, insbesondere Russ, beigemischt ist, durch ionisierende Strahlung, insbesondere durch Elektronenbestrahlung, zu verbessern.

In US-A-3 351 882 und US-A-4 534 889, in denen neben Russ auch Graphit, Metallpulver, Metallsalze und -oxide sowie bor- und phosphordotiertes Silizium und Germanium als mögliche Füllstoffe erwähnt werden, werden Bestrahlungsdosen von 500 kGy bis 1 MGy empfohlen.

In der US-A-3 858 144 und der US-A-3 861 029 ist für Materialien mit Russ als Füllstoff ein Bereich von 20 kGy bis 1,5 MGy für mögliche Bestrahlungsdosen angegeben, doch wird eine Dosis von 1,2 MGy empfohlen.

In bekannten konkreten Beispielen (s. z. B. WO-A-90/00825, EP-B-198 598) betragen die Bestrahlungsdosen für Materialien mit Füllstoffen auf Kohlenstoffbasis durchwegs mindestens 100 kGy, meist liegen sie beträchtlich darüber. Gemäss EP-A-0 311 142 wurden Versuche mit einem Material auf der Basis von Polyethylen mit Russ als Füllstoff gemacht, die zeigten, dass Bestrahlungsdosen von 800 kGy und 1,6 MGy zu höherer Stabilität des Ansprechverhaltens des PTC-Widerstands führten als eine Dosis von 200 kGy.

Materialien, die nicht auf Kohlenstoff, sondern auf Metall basierende Füllstoffe enthalten, werden seit längerem in der Literatur erwähnt und ihre Verwendung ist z. B. in der bereits erwähnten US-A-5 313 184 konkret beschrieben. Wegen der hohen Leitfähigkeit des Füllmaterials haben derartige Materialien sehr gute Kaltleiteneigenschaften, doch ist die Kennlinienstabilität, d. h. die Stabilität der Widerstands-Temperatur-Charakteristik, bekannter derartiger Materialien im allgemeinen eher prekär. Versuche mit Vernetzung durch Elektronenbestrahlung scheinen bisher nicht in grösserem Umfang durchgeführt worden zu sein.

An sich wäre zu erwarten gewesen, dass wegen der höheren Dichte derartiger Füllstoffe die Streuung der Elektronen grösser und ihre Eindringtiefe geringer wäre als etwa bei russgefüllten Materialien und dass dies höhere Bestrahlungsdosen bedingen würde. Offenbar ist letzteres jedoch nicht der Fall.

Es hat sich im Gegenteil herausgestellt, dass bei einer Bestrahlungsdosis in einem Bereich von ca. 10 kGy bis 60 kGy die Zugfestigkeit günstige Werte erreicht und auch die Kennlinienstabilität sehr hoch ist. Erstere sinkt anschliessend bis zu einer Bestrahlungsdosis von 100 kGy etwas ab, steigt aber dann, vor allem bei hö-

heren Probertemperaturen, wieder an, doch die Kennlinienstabilität erreicht ihre Höchstwerte bei Dosen von 25 kGy bis 50 kGy und sinkt bei noch höheren Dosen ab.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnis wurde das in den Ansprüchen gekennzeichnete Verfahren zur Herstellung von Materialien für gattungsgemässe PTC-Widerstände entwickelt.

Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt die Herstellung von PTC-Widerständen, die nicht nur wegen der hohen Leitfähigkeit des Füllstoffs sehr gute Kaltleiteneigenschaften aufweisen, sondern auch eine gute Zugfestigkeit und eine sehr hohe Kennlinienstabilität. Ausserdem haben die verhältnismässig tiefen Bestrahlungsdosen gegenüber den üblichen höheren Dosen den Vorteil kurzer Durchlaufzeiten und allgemein geringeren Herstellungsaufwands.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels im einzelnen dargestellt und anhand von Figuren erläutert. Es zeigen

Fig. 1 die Zugfestigkeit eines nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Materials bei 25°C und 100°C als Funktion der Bestrahlungsdosis,

Fig. 2a den spezifischen Widerstand eines nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten, mit 25 kGy bestrahlten Materials als Funktion der Temperatur bei mehreren aufeinanderfolgenden Schaltungen,

Fig. 2b eine Darstellung entsprechend Fig. 2a, wobei die Bestrahlungsdosis 50 kGy beträgt und

Fig. 3 eine Darstellung entsprechend Fig. 2a, wobei die Bestrahlungsdosis ausserhalb des erfindungsgemässen Bereichs bei 100 kGy liegt.

Das HD-Polyethylen Lupolen 5231X der Firma BASF wurde geschmolzen und TiB₂-Pulver mit einer Partikelgrösse <45µm, das vorher zur Reinigung der Partikeloberflächen von Oxiden geätzt worden war, als Füllmaterial beigemischt. Der Anteil des Füllmaterials an der Mischung betrug 50 Vol.-%. Nach Durchmischung wurde das Material durch einen Schlitz extrudiert und Platten von 160 mm Länge, 40 mm Breite und einer Dicke von 1,3 mm - 2,5 mm hergestellt und in der Richtung der geringsten Ausdehnung mit Elektronen einer Energie von 2 MeV bestrahlt.

Es wurden mehrere Proben hergestellt und zur Erzielung unterschiedlicher Vernetzungsgrade des Matrixmaterials unterschiedlichen Bestrahlungsdosen ausgesetzt, nämlich 25 kGy, 50 kGy und 100 kGy. Eine weitere Probe wurde mit 100 kGy bestrahlt, dann auf 100°C erwärmt und 5 min auf dieser Temperatur gehalten und nach Abkühlung nochmals mit einer Dosis von

400 kGy bestrahlt. Zwecks Erzielung eines möglichst homogenen Vernetzungsprofils wurde jeweils die Hälfte der Bestrahlungsdosis auf die eine und die andere Hälfte auf die andere Seite der Platte aufgebracht. Bei Zugbelastung der Proben sowie einer unbestrahlten Vergleichsprobe bis zur Reissgrenze wurden die in Fig. 1 dargestellten Resultate erzielt. Die Reissfestigkeit sowohl bei 25°C (weisse Balken, Referenzwert der unbestrahlten Probe 11 MPa) als auch bei 100°C (schraffierte Balken, Referenzwert 3,15 MPa) lag bei Bestrahlungsdosen von 25 kGy und 50 kGy deutlich höher als bei der unbestrahlten und der mit 100 kGy bestrahlten Probe. Bei der mit insgesamt 500 kGy bestrahlten Probe lag sie dann wiederum höher als bei der mit 100 kGy bestrahlten, bei 100°C Probentemperatur sogar beträchtlich.

Noch wichtiger als dieses Resultat sind jedoch die Ergebnisse, die bezüglich der Kennlinienstabilität ermittelt wurden. So ergibt sich aus Fig. 2a, dass bei einer mit 25 kGy bestrahlten Probe der spezifische Widerstand als Funktion der Temperatur bei einer Reihe hintereinander ausgeführter Schaltungen (die Zyklen 1, 3, 5, 7 sind durch verschiedene Stricharten kenntlich gemacht) nur geringfügig streut und keine systematische Verschiebung nach tieferen Schalttemperaturen hin auftritt. Das gleiche günstige Resultat ergibt sich für eine mit 50 kGy bestrahlte Probe aus Fig. 2b. Dagegen zeigte, wie aus Fig. 3 ersichtlich, ein Vergleichsversuch mit einer Probe, die mit 100 kGy bestrahlt wurde, ein verhältnismässig ausgeprägtes systematisches Sinken der Schalttemperatur und auch eine ausgeprägtere Hysterese bei den einzelnen Schaltungen.

Das beschriebene Material, bestrahlt mit 10-75 kGy, vorzugsweise 25-50 kGy, eignet sich also hervorragend zur Herstellung von stabilen PTC-Widerständen mit guten Kaltleiteigenschaften oder auch komplexeren Bauteilen mit einem PTC-Anteil. Die Kontaktierung und eventuell auch der Zusammenbau mit anderen Bestandteilen können nach der Fertigstellung des PTC-Materials oder auch vor der Bestrahlung desselben erfolgen.

Die Herstellung von Platten oder auch anders geformter Teile kann statt durch Extrudieren auch durch Spritzen oder Pressen erfolgen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestrahlungsdosis zwischen 25 kGy und 50 kGy liegt.

5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke des Materials in Bestrahlungsrichtung höchstens 3 mm beträgt.

10 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke des Materials in Bestrahlungsrichtung zwischen 1,3 mm und 2,5 mm liegt.

15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Matrixmaterial mindestens ein Polyethylen oder Ethylencopolymer enthält.

20 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Matrixmaterial ein HD-Polyethylen ist.

25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Füllstoff im wesentlichen aus Titanborid besteht.

30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikelgrösse des Füllstoffs höchstens 50mm beträgt.

35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Füllstoff vor der Beimischung geätzt wird.

40 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung aus der Schmelze zu Platten extrudiert, gespritzt oder gepresst wird.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Materials für PTC-Widerstände, bei welchem einem polymeren Matrixmaterial in Schmelze ein pulverförmiger Füllstoff beigemischt wird, der im wesentlichen aus mindestens einer Metallverbindung aus einer der Gruppen Boride, Karbide, Nitride, Oxide, Silicide besteht, die Mischung verfestigt und das Matrixmaterial durch Elektronenbestrahlung vernetzt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestrahlungsdosis zwischen 10 kGy und 75 kGy liegt.

50

55

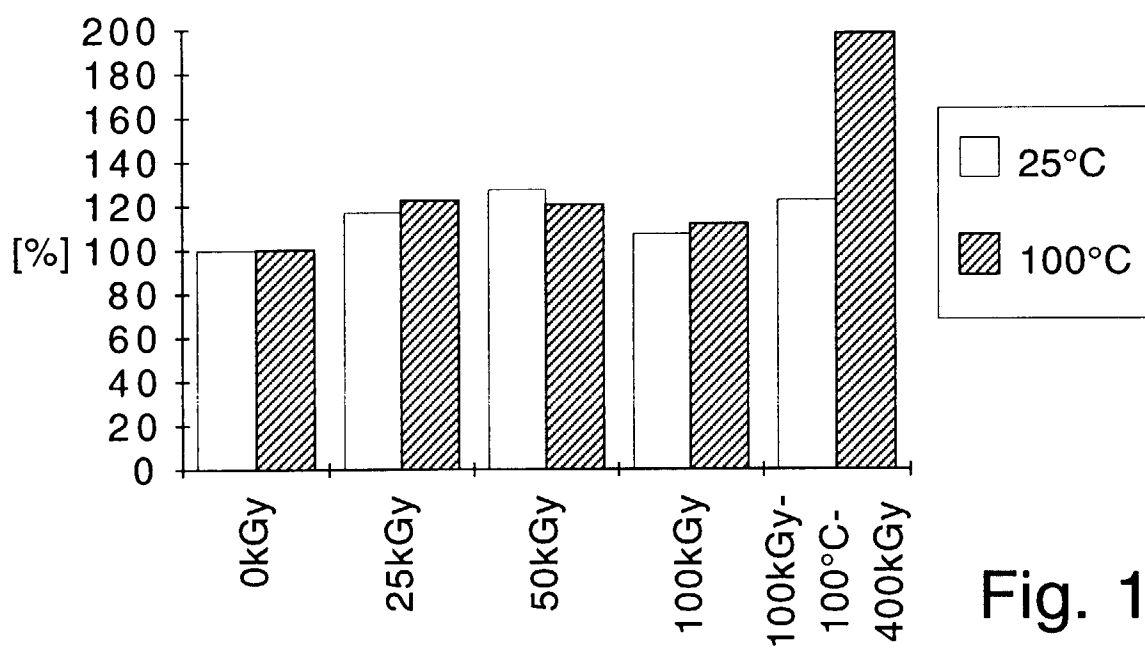
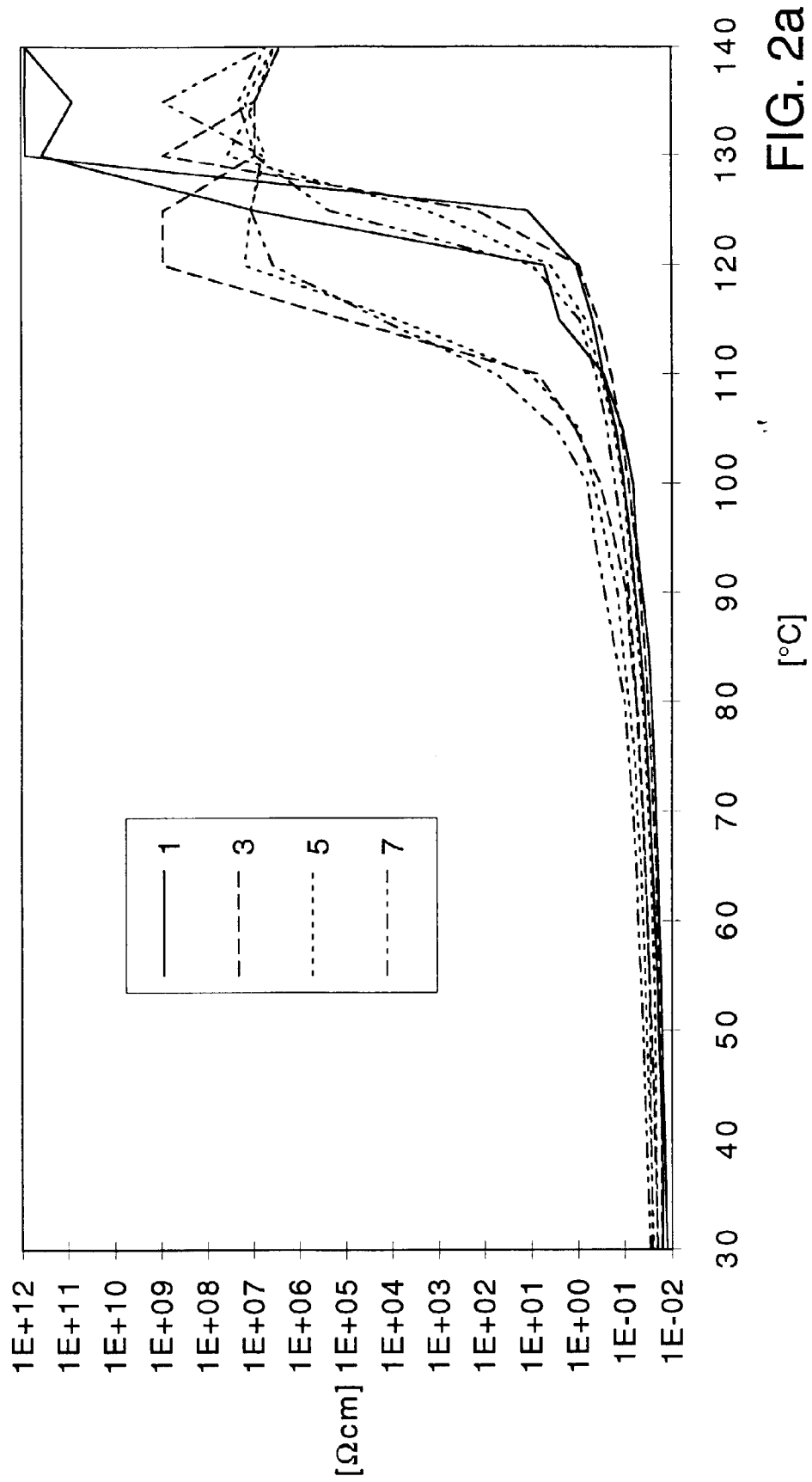


Fig. 1



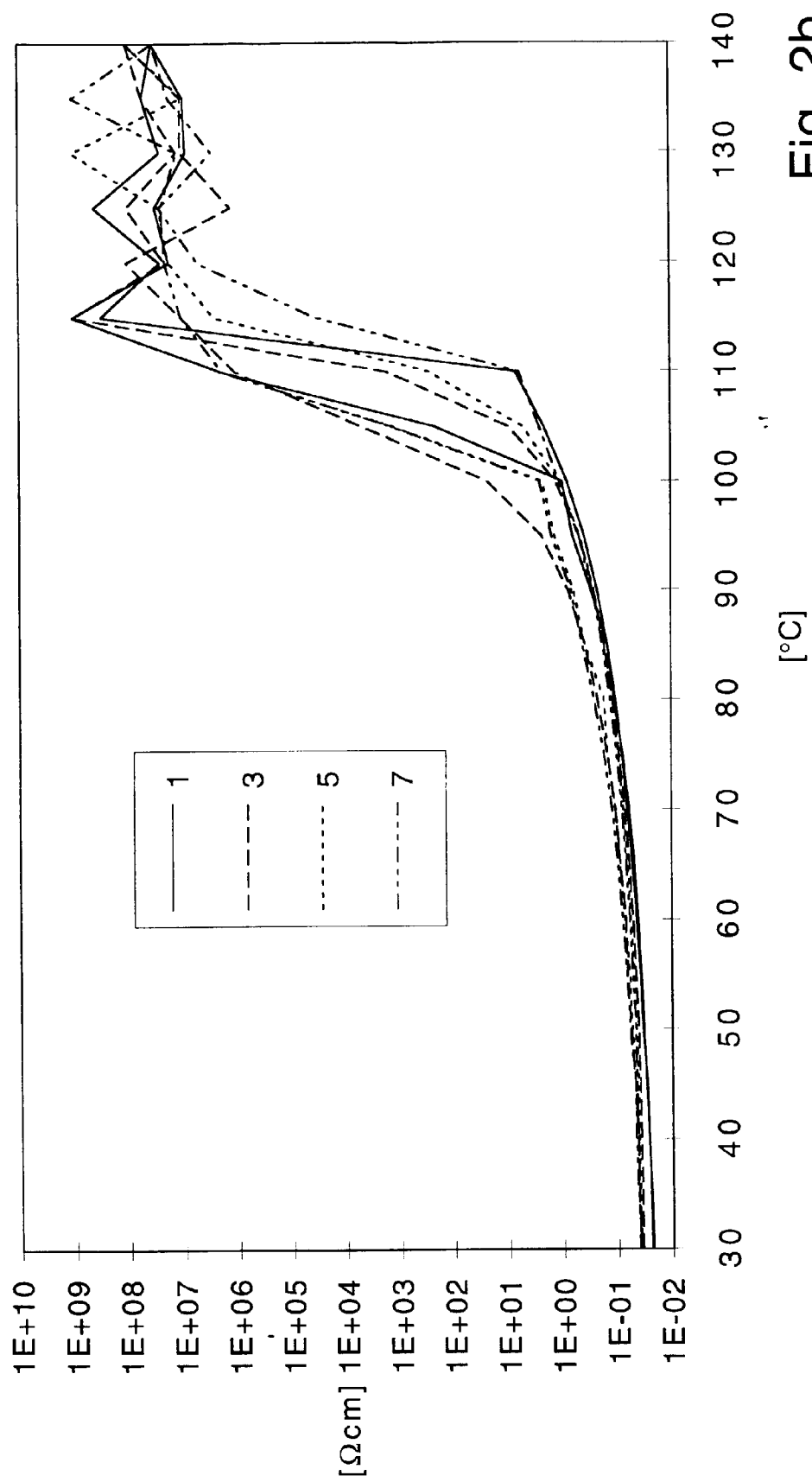


Fig. 2b

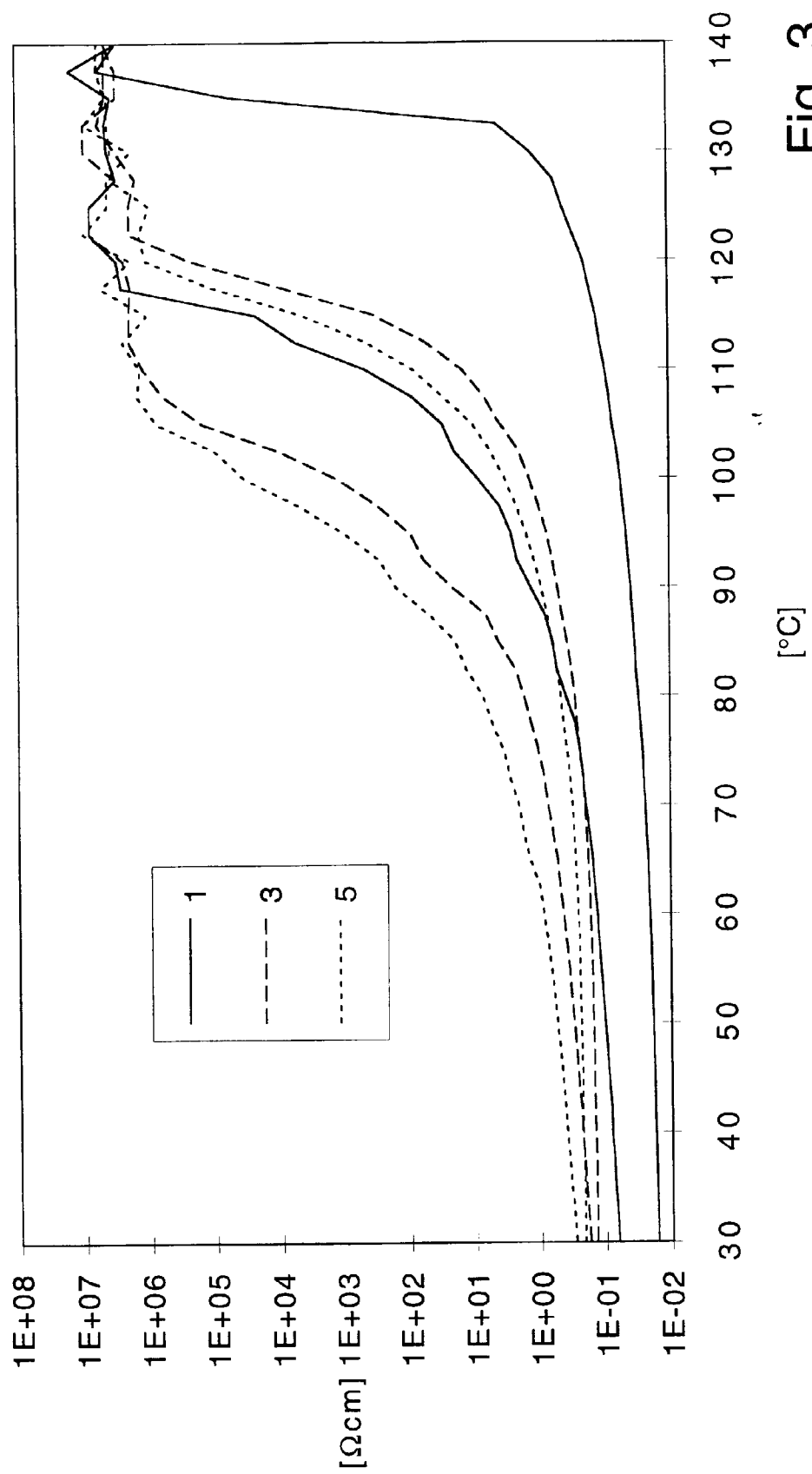


Fig. 3