

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 936 632 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
18.08.1999 Patentblatt 1999/33

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01C 7/02, H01C 7/112

(21) Anmeldenummer: 98811217.3

(22) Anmeldetag: 10.12.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 09.01.1998 DE 19800470

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

(72) Erfinder:  
• Glatz-Reichenbach, Joachim, Dr.  
5404 Baden-Dättwil (CH)

• Strümpfer, Ralf, Dr.  
5412 Gebenstorf (CH)  
• Skindhøj, Jörgen, Dr.  
2000 Frederiksberg (DK)  
• Greuter, Felix, Dr.  
5406 Baden-Dättwil (CH)

(74) Vertreter: Kaiser, Helmut et al  
c/o Asea Brown Boveri AG,  
Immaterialgüterrecht (TEI),  
Postfach  
5401 Baden (CH)

## (54) Widerstandselement

(57) Der Widerstandskörper eines nichtlinearen Widerstandselement mit PTC-Charakteristik weist, eingebettet in einer Matrix aus einem Thermoplasten, insbesondere HD-Polyäthylen oder einem Duromer, einen pulverförmigen ersten Füllstoff, dessen Material, z.B. TiB<sub>2</sub>, TiC, VC, WC, ZrBr<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub> einen spezifischen Widerstand von höchstens 10<sup>-3</sup>Ωcm hat und bei dem die Teilchengrößen zwischen 10 und 40μ beträgt, auf sowie zwecks Verbesserung der Spannungsfestigkeit durch Verlängerung der Schaltzone und Vergleichmäßigung der Energieaufnahme einen ebenfalls pulverförmigen zweiten Füllstoff mit Varistorcharakteristik und Teilchengrößen zwischen 50 und 200μ, dessen spezifischer Widerstand bei Feldstärken ≥2'000V/cm, wie sie im Schaltbereich des Widerstandselements und darüber auftreten, höchstens 50Ωcm, vorzugsweise höchstens 15Ωcm beträgt. Die durchschnittliche Teilchengröße des zweiten Füllstoffs sollte um einen Faktor 2 bis 5 höher sein als die des ersten Füllstoffs. Als Materialien für den zweiten Füllstoff kommen vor allem mit Al, B, Ga, In, N, P, As dotiertes SiC oder entsprechend dotiertes ZnO in Frage.

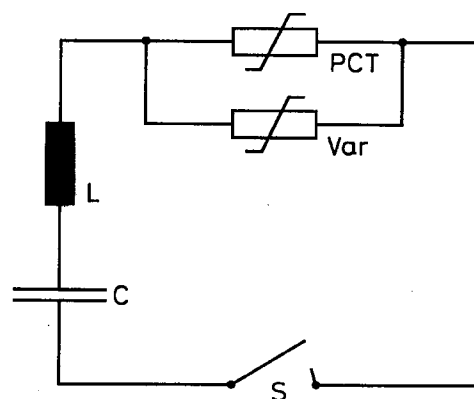


FIG. 1

EP 0 936 632 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Widerstandselement gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Derartige sogenannte PTC-Widerstände weisen einen bei einer bestimmten Schaltstromdichte um mehrere Grössenordnungen ansteigenden Widerstand auf und werden zur Strombegrenzung, vor allem im Kurzschlussfall, eingesetzt.

[0002] Die starke Steigerung des Widerstands bei Erreichen der Schaltstromdichte wird dadurch bewirkt, dass aufgrund der durch erhöhte Energieaufnahme bewirkten Erwärmung und Ausdehnung der Polymermatrix die eingebetteten leitenden Teilchen des ersten Füllstoffes getrennt werden. Es hat sich dabei als nachteilig erwiesen, dass dieser Effekt die Tendenz hat, sich in einer Schaltzone, die sich zwar über den Querschnitt des Widerstandselements erstreckt, aber in Stromrichtung verhältnismässig kurz ist, zu konzentrieren, so dass die gesamte Spannung über eine kurze Strecke abfällt und der überwiegende Anteil der umgesetzten elektrischen Energie in einem sehr kleinen Volumen anfällt. Dies kann leicht zu Lichtbogenbildung und Beschädigung des Widerstandselements führen. Ausserdem wird die Haltespannung des Elements, d. h. die Spannung, die es nach Unterbrechung eines Kurzschlusses ohne zu grossen Leckstrom halten kann, dadurch herabgesetzt.

[0003] Es wurde auch bereits versucht, das diesbezügliche Verhalten derartiger Widerstandselemente dadurch zu verbessern, dass dem Material ein zweiter Füllstoff mit Varistorcharakteristik beigemischt wurde. Aus der US-A-5 313 184 etwa ist ein gattungsgemässes Widerstandselement bekannt, das 5 bis 30%(Vol.) Varistormaterial in Pulverform als zweiten Füllstoff aufweist. Die Erwartungen betreffend eine Verbesserung der Spannungsfestigkeit des Widerstandselements wurden jedoch nicht in vollem Umfang erfüllt.

[0004] Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, gattungsgemässe Widerstandselemente derart weiterzubilden, dass ihre Spannungsfestigkeit wesentlich erhöht wird.

[0005] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale im Kennzeichen des Anspruchs 1 gelöst. Bei erfindungsgemässen Widerstandselementen erfolgt eine weitgehende Kommutierung des Stroms auf den zweiten Füllstoff im Bereich von Stromdichten und entsprechenden Feldstärken, wie sie typischerweise im Schaltbereich des Widerstandselements auftreten. Dadurch wird sichergestellt, dass die Ausbildung einer schmalen Schaltzone nicht zu einer sofortigen Stromunterbrechung - eventuell gefolgt von Lichtbogenbildung oder einem Durchschlag - führt, sondern dass der Strom über die Teilchen des zweiten Füllstoffes kurzzeitig weiter fliesst und sich dabei die Schaltzone so weit verbreitert, dass sie auch hohe Spannungen ohne Beschädigung des Widerstandselements zu tragen vermag.

[0006] Die dadurch erzielten Vorteile liegen vor allem darin, dass wesentlich höhere Kurzschlussspannungen unterbrochen werden können und dass auch die Haltespannung wesentlich höher liegt als bei bekannten gattungsgemässen Widerstandselementen. Die diesbezüglichen Leistungen erfindungsgemässer Widerstandselemente können sonst nur mittels aufwendiger Serienparallelschaltungen von Widerstandselementen und Varistoren erzielt werden.

[0007] Im folgenden wird nun die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und Versuchsergebnissen dargestellt. Dabei zeigt

Fig. 1 den Versuchsaufbau, mit denen die weiter unten geschilderten Ergebnisse gewonnen wurden.

[0008] Es wurden mehrere Mischungen hergestellt, indem jeweils 50%(Vol.) einer Matrix aus dem Polyäthylen HX5231 der BASF mit 30%(Vol.) eines ersten Füllstoffes, und zwar  $\text{TiB}_2$ -Pulver der Elektroschmelze Kempten, bei welchem die Partikelgrössen über ein Intervall von 10-30 $\mu$  verteilt waren und 20%(Vol.) eines zweiten Füllstoffes vermischt wurden. Lediglich bei einer Referenzprobe Ref wurden 50%(Vol.) des ersten Füllstoffes zugemischt und kein zweiter Füllstoff. Im folgenden werden die Proben nach dem zweiten Füllstoff bezeichnet. Im einzelnen:

ZnO	ZnO-Pulver
Var	Pulver aus Varistormaterial, d. h. mit verschiedenen Metalloxiden dotiertes ZnO
ZnO+	Pulver aus mit Al dotiertem ZnO
SiC+f (fein)	Pulver aus mit Al dotiertem SiC, Teilchengrössen 45-75 $\mu$
SiC+m (mittel)	Pulver aus mit Al dotiertem SiC, Teilchengrössen 90-125 $\mu$
SiC+g (grob)	Pulver aus mit Al dotiertem SiC, Teilchengrössen 150-212 $\mu$

[0009] Das mit Al dotierte SiC wurde von der Elektroschmelze Kempten bezogen. ZnO wurde von Merck bezogen und dotiert. Aus den Mischungen wurden Widerstandselemente hergestellt und Versuche durchgeführt, indem sie in eine Schaltung, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, eingebaut und Kurzschlussströme ausgesetzt wurden. Dazu wurde jeweils ein Kondensator C auf 300V, 850V bzw. 1'200V aufgeladen. Die Dimensionierung des Kondensators C und der in Reihe geschalteten Induktivität L wurden jeweils so gewählt, dass ein Kurzschlussstrom von 12'000A, bezogen auf 50Hz resultierte. Der Kurzschlussstrom wurde durch Schliessen eines Schalters S bei aufgeladenem Kondensator C erzeugt. Dem geprüften Widerstandselement PTC war stets ein Varistorelement Var als Ueberspannungsschutz parallelgeschaltet. Neben der Messung elektrischer Parameter wurden auch Aufnahmen der Widerstandselemente mit einer

Thermokamera gemacht, die es erlaubten, die Energieverteilung, insbesondere die Länge der Schaltzone sowie allfällige Beschädigungen festzustellen. Vorgängig wurden ein oder zwei Werte für Feldstärke, Stromdichte und spezifischen Widerstand der als zweiter Füllstoff verwendeten Pulver bei einer Temperatur von 25°C und einem Elektrodenanpressdruck von 9,38MPa ermittelt.

5 **[0010]** Die bei den Versuchen gewonnenen Resultate sind der Tabelle am Ende der Beschreibung zu entnehmen. Leere Felder in dieser Tabelle bedeuten 'nicht anwendbar', '\', dass kein Versuch gemacht wurde, '-', dass das Widerstandselement bei der Messung beschädigt wurde, und '+', dass das Widerstandselement den Versuch unbeschädigt überstand, aber kein Messwert ermittelt wurde.

10 **[0011]** Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ablesen, dass für eine Ausdehnung der Schaltzone der spezifische Widerstand des zweiten Füllstoffs, gemessen am Pulver bei ausreichend grossem Elektrodenanpressdruck - er sollte möglichst einige MPa/cm<sup>2</sup> betragen - für die Länge der Schaltzone und damit für eine breite Energieverteilung wesentlich ist. Er sollte auf jeden Fall weit unter den Werten für die zum Vergleich ausgemessenen Pulver aus undotiertem ZnO und aus Niederspannungs-Varistormaterial, das durch Sintern aus D70 der Firma Merck als Ausgangsmaterial hergestellt wurde, liegen. Möglichst sollte er bei Feldstärken, wie sie im Schaltbereich gewöhnlich auftreten -  
15 2'000V/cm und darüber - höchstens 50Ωcm betragen, vorzugsweise jedoch höchstens 20 oder besser 15Ωcm, Werte, wie sie an Pulvern von mit Al dotiertem ZnO und SiC gemessen wurden.

**[0012]** Ebenfalls von beträchtlicher Bedeutung sind die Teilchengrößen. Sind die Teilchen des zweiten Füllstoffs nicht oder nur unwesentlich grösser als die des ersten Füllstoffes, so dürften sie zur Ueberbrückung nach Trennung der Teilchen desselben im Schaltbereich nicht ausreichen. Der zweite Füllstoff kann seine Funktion nicht im erforderlichen  
20 Ausmass erfüllen. Die durchschnittliche Teilchengrösse des zweiten Füllstoffes sollte also diejenige des ersten Füllstoffes deutlich übertreffen, vorzugsweise um mindestens einen Faktor 2. Bei verhältnismässig grobkörnigem zweitem Füllstoff dagegen zeigt sich eine unregelmässige Stromverteilung im Schaltbereich, die zu hohen lokalen Energieaufnahmen führt und sich ungünstig auf die Spannungsfestigkeit des Widerstandselements auswirkt. Der Faktor, um den die durchschnittliche Teilchengrösse des zweiten Füllstoffes diejenige des ersten Füllstoffes übertrifft, sollte daher im  
25 allgemeinen nicht grösser als 5 sein.

**[0013]** Für das Material des ersten Füllstoffs ist natürlich auch eine andere Wahl möglich als das angegebene TiB<sub>2</sub>, z. B. TiC, VC, WC, ZrBr<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>. Wichtig ist, vor allem im Interesse guter Kalleiteigenschaften, ein niedriger spezifischer Widerstand. Er sollte möglichst nicht höher als 10<sup>-3</sup>Ωcm sein. Auch für den zweiten Füllstoff ist, wie oben ausgeführt, der spezifische Widerstand entscheidend wichtig. Der spezifische Widerstand des Materials sollte möglichst nicht  
30 kleiner als 10<sup>-2</sup>Ωcm sein. Der spezifische Widerstand des Pulvers sollte bei tieferen Feldstärken ohnedies hoch sein, damit das Widerstandselement eine hohe Haltespannung mit geringem Leckstrom halten kann. Erst bei den im Schaltbereich des Widerstandselements auftretenden Feldstärken von mindestens 2'000V/cm sollte er auf die weiter oben angegebenen verhältnismässig tiefen Werte abfallen, d. h. das Pulver sollte eine ausgeprägte Varistorcharakteristik aufweisen. Ausser mit Al-dotiertem SiC oder ZnO sind die verschiedenen Anforderungen an den zweiten Füllstoff auch  
35 mit SiC oder ZnO, das mit B, Ga, In oder N, P, As dotiert ist, erfüllbar oder mit anderen entsprechend dotierten Halbleitern. Für die Polymermatrix wird ein Thermoplast wie z. B. HD-Polyäthylen oder ein Duromer bevorzugt.

**[0014]** Beim ersten Füllstoff sollten die Teilchengrößen im Interesse eines raschen Ansprechens gering sein und vorzugsweise im wesentlichen zwischen 10μ und 40μ liegen. Beim zweiten Füllstoff sollten sie, wie erwähnt, höher sein, vorzugsweise zwischen 50μ und 200μ. Die Zusammensetzung des Widerstandskörpers kann natürlich von der in den  
40 Versuchen eingesetzten abweichen. Bevorzugt werden Anteile von 30 bis 70%(Vol.) für den ersten Füllstoff und zwischen 10 und 40%(Vol.) für den zweiten Füllstoff, wobei sie jedoch zusammen nicht mehr als höchsten 90%(Vol.) der Mischung ausmachen.

TABELLE

Probe / Messwert	Ref	ZnO	Var	ZnO+	SiC+f	SiC+m	SiC+g
Feldstärke		3'340	3'250	3'250	3'164	2'292	1'888
2. Füllstoff [V/cm]		4'000	4'000	4'000			
Stromdichte		0,03	1,3×10 <sup>-4</sup>	92	174	169	172
2. Füllstoff [A/cm <sup>2</sup> ]		0,04	0,05	156			
spez. Widerstand		1,1×10 <sup>5</sup>	2,5×10 <sup>7</sup>	33,5	18,2	13,5	11,0
2. Füllstoff [Ωcm]		1,0×10 <sup>5</sup>	8,0×10 <sup>4</sup>	26,0			
Schaltzone [cm]/	0,3		0,3	\	\	0,4	0,6

TABELLE (fortgesetzt)

Probe / Messwert	Ref	ZnO	Var	ZnO+	SiC+f	SiC+m	SiC+g
Energiedichte [ $\text{J}/\text{cm}^3$ ] bei 300V / 500V	890/+	+/+	520/+			420	250
Schaltzone [cm]/ Energiedichte [ $\text{J}/\text{cm}^3$ ] bei 850V	-	-	-	\	\	1,8 250	1,8 216
Schaltzone [cm]/ Energiedichte [ $\text{J}/\text{cm}^3$ ] bei 1'200V	\	\	\	1,0 400	2,0 233	2,0 203	-

### Patentansprüche

- Elektrisches Widerstandselement mit einem zwischen zwei Kontaktanschlüssen angeordneten Widerstandskörper aus einer Polymermatrix und einem ersten pulverförmigen Füllstoff aus einem Material, welches einen spezifischen Widerstand von höchstens  $10^{-3}\Omega\text{cm}$  aufweist und einem zweiten pulverförmigen Füllstoff, der einen mit zunehmender Feldstärke abnehmenden spezifischen Widerstand aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der spezifische Widerstand des zweiten Füllstoffs bei Feldstärken  $\geq 2'000\text{V}/\text{cm}$  nicht grösser als  $50\Omega\text{cm}$  ist.
- Widerstandselement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der spezifische Widerstand des Materials des zweiten Füllstoffs mindestens  $10^{-2}\Omega\text{cm}$  beträgt.
- Widerstandselement nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche Teilchengrösse des zweiten Füllstoffs über derjenigen des ersten Füllstoffs liegt.
- Widerstandselement nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Quotient aus der durchschnittlichen Teilchengrösse des ersten Füllstoffs und der durchschnittlichen Teilchengrösse des zweiten Füllstoffs mindestens 2 beträgt.
- Widerstandselement nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Quotient aus der durchschnittlichen Teilchengrösse des ersten Füllstoffs und der durchschnittlichen Teilchengrösse des zweiten Füllstoffs höchstens 5 beträgt.
- Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Füllstoff im wesentlichen aus mindestens einem der folgenden Stoffe besteht: Pulver von dotiertem SiC, Pulver von dotiertem ZnO.
- Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilchengrössen des zweiten Füllstoffs im wesentlichen zwischen  $50\mu$  und  $200\mu$  liegen.
- Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Füllstoff im wesentlichen aus Pulver von  $\text{TiB}_2$ , TiC, VC, WC oder  $\text{ZrBr}_2$  besteht.
- Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Teilchengrössen des ersten Füllstoffs im wesentlichen zwischen  $10\mu$  und  $40\mu$  liegen.
- Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymermatrix im wesentlichen aus einem Thermoplasten, insbesondere einem HD-Polyäthylen oder aus einem Duomer besteht.
- Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des ersten Füllstoffs am Widerstandskörper zwischen 30 und 70%(Vol.) beträgt.
- Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des zweiten Füllstoffs am Widerstandskörper zwischen 10 und 40%(Vol.) beträgt.

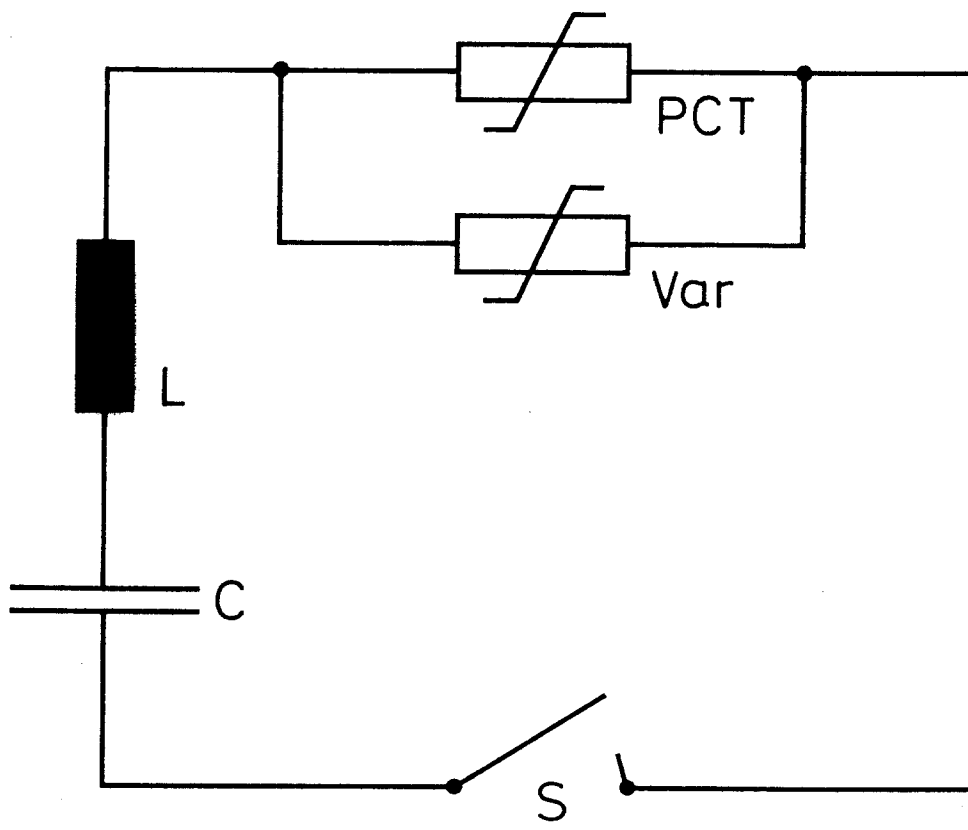


FIG. 1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 81 1217

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	US 4 910 389 A (SHERMAN EDWARD S ET AL) 20. März 1990 * Spalte 3, Zeile 36 - Spalte 8, Zeile 32; Ansprüche 1-4,10,13,19,20; Tabelle 1 *	1,2,6,10	H01C7/02 H01C7/112
A	---	3,4,12	
Y	WO 97 26693 A (RAYCHEM GMBH ;RAYCHEM LTD (GB); KEMP CHRISTIAN (DE); BACHMAIER GEO) 24. Juli 1997 * Seite 11, letzter Absatz - Seite 12, letzter Absatz; Ansprüche 1-7; Abbildungen 3-5 *	1,2,6,10	
A	---	7	
D,Y	US 5 313 184 A (GREUTER FELIX ET AL) 17. Mai 1994 * Spalte 5, Zeile 23 - Spalte 5, Zeile 60; Abbildung 7 *	1,2,6,10	
A	---	7,8,12	
A	FR 2 547 451 A (ELECTRICITE DE FRANCE) 14. Dezember 1984 * Seite 6, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 19; Ansprüche 1,2,6,7; Abbildungen 1,2 *	1,6,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) H01C
A	WO 94 25966 A (MITCHNICK MARK) 10. November 1994 * das ganze Dokument *	1,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>8. April 1999</b>	
		Prüfer <b>Gorun, M</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 1217

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-04-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4910389	A	20-03-1990	KEINE		
WO 9726693	A	24-07-1997	AU	1392597 A	11-08-1997
			CA	2242547 A	24-07-1997
			EP	0875087 A	04-11-1998
			NO	983273 A	16-09-1998
US 5313184	A	17-05-1994	DE	4142523 A	24-06-1993
			DE	59205492 D	04-04-1996
			EP	0548606 A	30-06-1993
			JP	5267006 A	15-10-1993
FR 2547451	A	14-12-1984	KEINE		
WO 9425966	A	10-11-1994	AU	6627394 A	21-11-1994
			EP	0698275 A	28-02-1996
			US	5770216 A	23-06-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82