#### (19) **日本国特許庁(JP)**

# (12) 特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第4839507号 (P4839507)

(45) 発行日 平成23年12月21日(2011, 12, 21)

(24) 登録日 平成23年10月14日(2011.10.14)

(51) Int.Cl. CO9D 11/00	F I (2006.01) CO9D	11/00	
HO1B 1/20	(2006.01) CO9D	1/20 C	
HO1B 13/00	( <b>2006.01</b> ) HO 1 B	13/00 Z	
HO5B 3/14	<b>(2006.01)</b> HO5B	3/14 A	
HO5B 3/20	<b>(2006.01)</b> HO5B	3/20 3 7 3	
		請求項の数 3 (全 5 頁)	
(21) 出願番号	特願2000-348001 (P2000-348001)	(73) 特許権者 000004385	
(22) 出願日	平成12年11月15日 (2000.11.15) NOK株式会社		
(65) 公開番号	特開2002-146251 (P2002-146251A)	()	
(43) 公開日	平成14年5月22日 (2002.5.22)	(74) 代理人 100066005	
審査請求日	平成19年6月15日 (2007.6.15)	弁理士 吉田 俊夫	
		(74) 代理人 100114351	
		弁理士 吉田 和子	
		(72) 発明者 山田 直樹	
		神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ	

審査官 桜田 政美

オーケー株式会社内

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 PTCインク組成物の製造法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アクリル酸含量が $2 \sim 10$ 重量%のエチレン-アクリル酸共重合体を $5 \sim 20$ 重量%の濃度でデカリン、テトラリンまたはこれらの混合物中に $70 \sim 150$  の温度で加熱溶解<u>させた後カーボンブラックを添加する</u>ことを特徴とする<u>基質上に適用される</u>PTCインク組成物の製造法

## 【請求項2】

請求項1記載の方法で製造されたPTCインク組成物を用いて基質上に形成せしめた厚さ100μm以下のPTC材料。

### 【請求項3】

請求項2記載のPTC材料よりなる面状発熱体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、PTCインク組成物に関する。さらに詳しくは、PTC特性(正の温度特性)および耐久性を向上せしめたPTCインク組成物に関する。

[0002]

## 【従来の技術】

PTCインク材料のマトリックスとしては、種々のものが提案されているが、広く一般に用いられているのはエチレン-酢酸ビニル共重合体である。この共重合体をインク化するた

めに、溶剤に可溶の酢酸ビニル含量が多く、結晶化度の低いものが用いられているのが実情である。しかしながら、結晶化度の低い共重合体を用いると、PTC特性が小さくなり、また過昇防止機能が小さくなる。

#### [00003]

結晶性ポリマーを用いたPTC材料の例は、特開昭54-16697号公報、同55-78405号公報等に記載されており、またエチレン-アクリル酸共重合体を用いたPTC材料の例は、特開昭55-159587号公報、同55-160006号公報等に記載されているが、それらはすべて固体の状態で用いられており、インクとしての用途には向けられていない。

#### [0004]

エチレン-アクリル酸共重合体と導電性粒子とからなるPTC材料は、従来熱プレスで成形して用いられており、過昇防止スイッチやPTCヒータ等にその例をみることができる。プレス成形の場合、実際に使用する大きさに対し、バリ等の量や形状因子を見越して、大き目に成形したり、打ち抜いたりして必要な大きさを確保している。

#### [0005]

この場合、PTC材料の歩留りが悪い、プレス等の設備費、ランニングコストが高いなどの 改善すべき点があり、それ以外にもプレス成形は温度、圧力、時間、型精度などの管理項 目が多く、それが品質の安定性に大きく影響するのを避けることができない。

#### [0006]

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、エチレン-アクリル酸共重合体をマトリックスとする導電性粒子含有PTC 材料であって、インク化を可能とし、PTC特性および耐久性を向上せしめ、面状発熱体、 回路保護などとして用い得るものの製造法を提供することにある。

#### [0007]

#### 【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、アクリル酸含量が<u>2~10重量%の</u>エチレン-アクリル酸共重合体を<u>5~20重量%の濃度で</u>デカリン、テトラリンまたはこれらの混合物中に<u>70</u>~150 の温度で加熱溶解<u>させた後カーボンブラックを添加し、基質上に適用される</u>PTCインク組成物を製造することによって達成される。

#### [0008]

## 【発明の実施の形態】

マトリックスとして用いられるエチレン - アクリル酸共重合体 (EAA) は、アクリル酸をエチレンに共重合させることで結晶化度は低下するが、顕著なPTC特性を得るためには、結晶化度の高い共重合体であることが好ましい。一方、接着強度や通電時の抵抗変化に対しては、アクリル酸の共重合が必須となる。かかる観点からアクリル酸含量が2~10重量%のものが用いられる。EAAを溶解させる溶剤としては、デカリン、テトラリンまたはこれらの混合物が用いられ、EAA濃度が約5~20重量%となるような割合で用いられる。このような濃度の溶液の調製は、約70~150 、好ましくは約90~140 に加熱することによって行われる。

## [0009]

EAA溶液中には、さらにカーボンブラック<u>が</u>エチレン - アクリル酸共重合体と合わせた量に対して約5~80重量%となる割合で添加されて用いられる。カーボンブラックとしては、GPF、SRF、FT等の比較的粒径が大きく、ストラクチャーの小さいものが好んで用いられる。導電性粒子のEAA溶液中への分散は、3本ロール等の湿式分散機を用いて行われる。

### [0010]

このようにして調製されたPTCインク組成物(粘度約100~10000ポアズ)は、樹脂、金属 、セラミックス、ガラス等の基質上にスクリーン印刷法、メタルマスク印刷法、グラビア コータ、ナイフコータを用いる方法などによって適用される。

## [0011]

#### 【発明の効果】

本発明に係るPTCインク組成物に関しては、次のような効果を奏する。

30

20

10

50

#### [0012]

(1)PTC特性が向上する。例えば室温から100 迄の抵抗値は大きく上昇し、また通電発熱サイクルでの抵抗値変化が小さい。

#### [0013]

(2)薄膜化が可能となる。

固体のPTC材料を圧縮成形でフイルム化にする場合には、機械や型の精度からその厚さを約100 μm以下にすることが困難であるのに対し、インク組成物の場合には約100 μm以下の薄膜化が可能であり、場合によっては10 μm程度迄可能である。薄膜化は、全面ベタ塗り、パターン印刷、部分印刷などの任意の方法で行うことができる。このように薄膜化することにより、フレキシブルな成形物を得ることができる。

10

20

30

## [0014]

(3)省エネルギー加工を可能とする。

インク組成物では、コーティング法や印刷法と乾燥工程の組合せが用いられ、押出成形機 やプレス成形機を用いる場合と比べて、省エネルギーで製造コストを抑えることができる

[0015]

(4)発熱体を形成させたとき、より均一に発熱する。

後記実施例に用いられた100mm角の試験片の場合、プレス成形で得た試験片は中心から1cm 毎に抵抗を測定した場合、中心の抵抗値を1.0とすると4cm離れた部分では1.3となり、中心から外側に向って抵抗値が大きくなる傾向がみられる。これは、プレス成形では組成物を押し流してシート状にする際、中央部と外周部とでは導通路の形成に時間差を生ずるために、このような抵抗分布が生ずるのである。従って、面状発熱体などとして好適に用いられる。

[0016]

これに対し、インク組成物ではコーティング時や印刷時にプレス成形時のような大きな力が組成物にかからないので、導通路形成の際に時間差はなく、均一なシートが作製される。この場合の中央部と外周部の抵抗は、いずれもほぼ1で均一であり、そのバ<u>ラ</u>ツキは中央部、外周部の場所による傾向は格別みられず、±0.03程度であった。

[0017]

# 中央部の抵抗を1.0としたときの外周部の抵抗比

中央部から離れた距離	印刷法	プレス法
1cm	1.02	1.05
2cm	1.00	1.1
3cm	0.99	1.2
4cm	1.01	1.3

#### [0018]

(5)PTC面内の抵抗分布が均一なため、製造上の品質が安定する。

τ

40

上記(4)項の内容から、製品間での抵抗バラツキも小さくなり、製造上の品質が安定して歩留りが良くなり、製造コストを抑えることができる。

[0019]

(6)極性基であるカルボキシル基を有するポリマーがマトリックスとして用いられているため、電極材料との接着性も向上し、耐久性も改善された。

[0020]

## 【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

[0021]

実施例

エチレン-アクリル酸共重合体(エクソン<u>モービル</u>化学製品エスコール5000;アクリル酸含量6重量%)100重量部およびデカリン900重量部を容器に入れ、130 のオーブン中で加熱する。共重合体が完全に溶解したら、カーボンブラック(中部カーボン製品HTC#S)80重量部を加え、混合した後冷却する。これを3本ロールで分散処理し、PTCインク組成物(粘度約300ポアズ)を調製した。

## [0022]

比較例1

エチレン - アクリル酸共重合体 (エスコール5000)100重量部にカーボンブラック (HTC#S)70 重量部を加え、ロールミルで混練してPTC組成物を調製した。

#### [0023]

比較例2

エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井・デュポンポリケミカル製品EVAFLEX205W;酢酸ビニル含量28重量%)100重量部をジエチルベンゼン900重量部中に室温下で溶解させた後、カーボンブラック70重量部を加え、3本ロールで分散処理し、PTCインク組成物を調製した。

# [0024]

以上の実施例および各比較例で調製されたPTC組成物を用い、100×100cmの大きさの面状発熱体を作製した。実施例および比較例2では、このような大きさのPETフィルム上全面に印刷法が適用され、比較例1ではプレス成形により半径80mmの円盤状成形物を得、そこから100×100mmの大きさのものを打ち抜いた。比較例1における有効部分の比率(プレス加硫物全体に対するヒーターとして使用される部分の比率)は、52%であった。

#### [0025]

PTC特性を測定すると、実施例および比較例1に関しては、共に室温から100 迄で抵抗値が6桁上昇したが、比較例2では2桁強にすぎなかった。また、耐久性に関しては、通電発熱でON-OFFを3分間毎にくり返す操作を200サイクル行ったところ、実施例および比較例1では抵抗値変化が20%であったのに対し、比較例2では100%と2倍に上昇した。

10

# フロントページの続き

# (56)参考文献 特開昭 5 5 - 1 5 9 5 8 7 (JP, A)

特開2000-200704(JP,A)

特開平11-310739(JP,A)

特開平01-213977(JP,A)

特開平11-310738(JP,A)

# (58)調査した分野(Int.CI., DB名)

CO9D 11/00

H01B 1/20

H01B 13/00

H05B 3/14

H05B 3/20