



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102127287 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 201110033324. 1

C08L 33/12(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 31

C08L 33/02(2006. 01)

(71) 申请人 上海长园维安电子线路保护股份有限公司

C08K 13/02(2006. 01)

地址 201202 上海市浦东新区施湾七路  
1001 号

C08K 3/14(2006. 01)

C08K 3/38(2006. 01)

H01B 1/20(2006. 01)

H01C 7/02(2006. 01)

(72) 发明人 杨铨铨 刘正平 刘玉堂 高道华  
王军

B32B 15/08(2006. 01)

(74) 专利代理机构 上海东亚专利商标代理有限公司 31208

代理人 董梅

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 23/06(2006. 01)

C08L 23/12(2006. 01)

C08L 27/16(2006. 01)

C08L 23/08(2006. 01)

C08L 31/04(2006. 01)

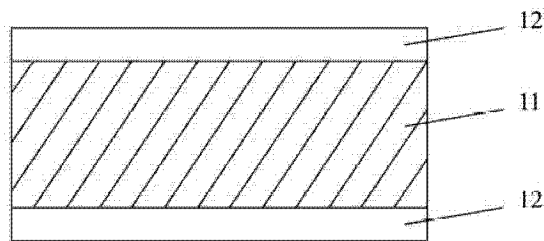
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

导电复合材料及其制备的 PTC 热敏元件

(57) 摘要

本发明涉及导电复合材料及其制备的 PTC 热敏元件, 导电复合材料包含: 结晶性聚合物基材体积份数 15-75%; 导电填料体积份数 25-85%, 其粒径为 0.1-10 μm, 导电填料分散于所述的结晶性聚合物之中; 偶联剂为钛酸酯, 占导电填料体积的 0.05-5%, 结构式为:  $(R_1O)_m-Ti-(OX-R_2-Y)_n$ , 其中,  $R_1$  基团为烷基,  $X$  基团为磷酸酯基,  $R_2$  基团为烷基,  $Y$  基团为酰氧基,  $1 \leq m \leq 4$ ,  $1 \leq n \leq 3$ , 且  $m$ 、 $n$  均为整数。利用导电复合材料制备的 PTC 热敏元件, 由两个金属箔片之间夹固有导电复合材料层构成。优点是: 导电复合材料导电性能好, 由该导电复合材料制备的 PTC 元件具有很低的室温电阻率、良好的 PTC 强度和电阻再现性。



1. 一种导电复合材料,其特征在于:所述的导电复合材料包含:

(a) 结晶性聚合物基材,占所述导电复合材料的体积份数的 15% ~ 75%;

(b) 导电填料,为一种固溶体,占所述导电复合材料的体积份数的 25% ~ 85%,其粒径为  $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ ,且体积电阻率不大于  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,所述导电填料分散于所述的结晶性聚合物之中;

(c) 偶联剂,为钛酸酯,占导电填料体积的 0.05% ~ 5%,其结构式为:



其中,  $\text{R}_1$  基团为乙基、丙基、丁基、戊基或它们的同分异构体中的一种;

X 基团为羧基、磺酸基、砷基、磷酸酯基、焦磷酸酯基、亚磷酸酯基中的一种;

$\text{R}_2$  基团为己基、庚基、辛基或它们的同分异构体中的一种, Y 基团为酰氧基、氨基中的一种;

$1 \leq m \leq 4, 1 \leq n \leq 3$ , 且  $m, n$  均为整数。

2. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其特征在于:所述的结晶性聚合物基材为环氧树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其特征在于:所述导电填料为金属碳化物的固溶体,包括碳化钽、碳化钒、碳化锆、碳化钛、碳化铌、碳化钼、碳化钨、碳化铬、碳化钨、碳化硼、碳化铍中的两种或以上的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其特征在于:所述偶联剂为单烷氧基型钛酸酯偶联剂、单烷氧基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂、螯合型钛酸酯偶联剂、配位型钛酸酯偶联剂、季铵盐型钛酸酯偶联剂中的一种或多种的混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的导电复合材料,其特征在于:所述偶联剂占导电填料体积的 0.5% ~ 1.5%。

6. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其特征在于:所述的导电复合材料还包括抗氧化剂、辐射交联剂、分散剂、稳定剂、非导电性填料、阻燃剂、弧光抑制剂或其他添加剂,添加剂的总量至多占导电复合材料总体积的 20%。

7. 利用权利要求 1 至 6 之一所述导电复合材料制备的 PTC 热敏元件,其特征在于:所述的 PTC 热敏元件为由两个金属箔片之间夹固有导电复合材料构成的 PTC 热敏元件。

8. 根据权利要求 7 所述的导电复合材料制备的 PTC 热敏元件,其特征在于:所述的两个金属箔片含粗糙表面,该粗糙表面与所述导电复合材料层直接接触。

9. 针对权利要求 7 所述的导电复合材料制备的 PTC 热敏元件,其特征在于:所述两个金属箔片通过导电部件串接于被保护电路。

10. 根据权利要求 7 所述的导电复合材料制备的 PTC 热敏元件,其特征在于:PTC 热敏元件为具有低的室温电阻率的 PTC 元件。

## 导电复合材料及其制备的 PTC 热敏元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及 PTC 热敏元件中使用的高分子芯材,尤其是一种具有低的室温电阻率的导电复合材料及其制备的 PTC 热敏元件。

### 背景技术

[0002] 具有电阻正温度系数的导电复合材料在正常温度下可维持极低的电阻值,且具有对温度变化反应敏锐的特性,即当电路中发生过电流或过高温现象时,其电阻会瞬间增加到一高阻值,使电路处于断路状态,以达到保护电路元件的目的。因此可把具有电阻正温度系数的导电复合材料连接到电路中,作为电流传感元件的材料。此类材料已被广泛应用于电子线路保护元器件上。

[0003] 具有电阻正温度系数的导电复合材料一般由至少一种结晶性聚合物和导电填料复合而成,导电填料宏观上均匀分布于所述结晶性聚合物中。聚合物一般为聚烯烃及其共聚物,例如:聚乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物等,而导电填料一般为碳黑、金属粉或导电陶瓷粉。对于以碳黑作导电填料的具有电阻正温度系数的导电复合材料,由于碳黑特殊的聚集体结构且其表面具有极性基团,使碳黑与聚合物的附着性较好,因此具有良好的电阻稳定性。但是,由于碳黑本身的导电能力有限,无法满足极低电阻的要求。以金属粉为导电填料的具有电阻正温度系数的导电复合材料,具有极低的电阻,但是因为金属粉容易氧化,需要对导电复合材料进行包封,以阻止因金属粉在空气中氧化而造成的电阻升高,而经过包封的 PTC 元件的体积不能有效降低,难以满足电子元器件小型化的要求。为得到极低的电阻值且满足电子元器件小型化的要求,逐渐趋向以金属碳化物陶瓷粉(如碳化钛)作为低阻值电阻正温度系数导电复合材料的导电填料,但添加于导电复合材料中的金属碳化物陶瓷粉的比例较大,在聚合物中分散不佳,导致其电阻无法进一步降低。本发明揭示一种导电复合材料及其制备的 PTC 元件,此类导电复合材料具有良好的加工分散性,且由其制备的 PTC 元件具有更低的室温电阻率。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种导电复合材料,尤其适用于具有低的室温电阻率的 PTC 热敏元件。

[0005] 本发明所要解决的再一技术问题在于提供由上述导电复合材料制备的 PTC 热敏元件,该 PTC 元件具有低的室温电阻率。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采取的技术方案是:一种导电复合材料,其中,所述的导电复合材料包含:

(a) 结晶性聚合物基材,占所述导电复合材料的体积份数的 15% ~ 75%;

(b) 导电填料,为一种固溶体,占所述导电复合材料的体积份数的 25% ~ 85%,其粒径为  $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ ,且体积电阻率不大于  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,所述导电填料分散于所述的结晶性聚合物之中;

(c) 偶联剂, 为钛酸酯, 占导电填料体积的 0.05% ~ 5%, 其结构式为:



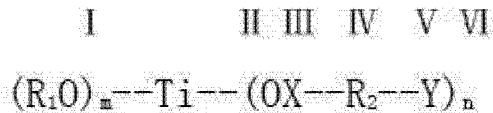
其中,  $R_1$  基团为乙基、丙基、丁基、戊基或它们的同分异构体中的一种;

X 基团为羧基、磺酸基、砷基、磷酸酯基、焦磷酸酯基、亚磷酸酯基中的一种;

$R_2$  基团为己基、庚基、辛基或它们的同分异构体中的一种, Y 基团为酰氧基、氨基中的一种;

$1 \leq m \leq 4, 1 \leq n \leq 3, m, n$  均为整数。

[0007] 具体的, 偶联剂的结构中划分成 6 个不同的功能区。



[0008] 其中, 功能区 I 的作用是使无机物与钛偶联; 功能区 II 的作用是具有酯基转移和交联功能; 功能区 III 为连接钛中心的基团; 功能区 IV 为热塑性聚合物的长链纠缠基团; 功能区 V 为热固性聚合物的反应基团; 功能区 VI 代表钛酸酯的官能度。

[0009] 具体的, 结晶性聚合物基材的体积份数可以为 15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70 或 75%。

[0010] 导电填料的体积份数可以为 25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80 或 85%, 其粒径可以为 0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、或  $10 \mu\text{m}$ 。

[0011] 偶联剂占导电填料体积的量可以为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5 或 5%。

[0012] 所述的结晶性聚合物基材占所述导电复合材料的体积份数优选为 25% ~ 65%, 更优选为 30% ~ 55%。

[0013] 所述导电填料占所述导电复合材料的体积份数优选为 35% ~ 75%, 更优选为 40% ~ 70%。

[0014] 所述导电填料的粒径优选为  $0.01 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ , 更优选为  $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0015] 所述导电填料的体积电阻率优选为小于  $150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 最优为小于  $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0016] 所述偶联剂的用量优选为导电填料体积的 0.1% ~ 5%, 更优选为 0.5% ~ 3%, 最优选为 0.5% ~ 1.5%。

[0017] 在上述方案的基础上, 所述的结晶性聚合物基材为环氧树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种的混合物。

[0018] 在上述方案的基础上, 所述导电填料为金属碳化物的固溶体, 其组成包括碳化钽、碳化钒、碳化锆、碳化钛、碳化铌、碳化钼、碳化钨、碳化铬、碳化钨、碳化硼、碳化铍中的两种或两种以上。

[0019] 具体的例如: 碳化钽-碳化铌固溶体、含铬碳化钨-碳化钛-碳化钽固溶体、碳化钛-碳化钨-碳化钽固溶体、碳化钛-碳化钨-碳化铌固溶体、碳化钛-碳化钨固溶体、碳化钛-碳化钨-碳化铌-碳化钽固溶体、碳化钨-碳化钽固溶体和碳化钛-碳化钽固溶体等。

[0020] 在上述方案的基础上,所述偶联剂为单烷氧基型钛酸酯偶联剂、单烷氧基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂、螯合型钛酸酯偶联剂、配位型钛酸酯偶联剂、季铵盐型钛酸酯偶联剂中的一种或多种的混合物。

[0021] 在上述方案的基础上,所述的导电复合材料还包括抗氧化剂、辐射交联剂(常称为辐照促进剂、交联剂或交联促进剂,例如三烯丙基异氰脲酸酯)、分散剂、稳定剂、非导电性填料(如氢氧化镁)、阻燃剂、弧光抑制剂或其他添加剂,添加剂的总量至多占导电复合材料总体积的 20%,例如为导电复合材料总体积的 5%。

[0022] 利用上述导电复合材料制备的 PTC 热敏元件,所述的 PTC 热敏元件为由两个金属箔片之间夹固有导电复合材料构成的 PTC 热敏元件。

[0023] 在上述方案的基础上,所述的两个金属箔片含粗糙表面,该粗糙表面与所述导电复合材料层直接接触。

[0024] 在上述方案的基础上,所述两个金属箔片可通过导电部件串接于被保护电路。导电部件可以通过电镀、化学镀、印刷、浸焊、点焊、回流焊或导电粘合剂连接在金属箔片上,从而将 PTC 元件连接进电路中。导电部件包括任何能与金属箔片导通的结构部件,它可以是任何形状,例如,点状、线状、带状、片状、柱状、其他不规则形状及它们的组合体。所述导电部件的基材可为任何能导电的金属及其合金,如镍、铜、铝、锌、锡及其合金。

[0025] 在 25℃时 PTC 元件具有较低的体积电阻率。

[0026] 本发明的导电复合材料以及由该导电复合材料制备的 PTC 元件可按下述方法进行制备:

将结晶性聚合物、导电填料和偶联剂投入混合设备,在高于结晶性聚合物熔融温度以上的温度下进行捏合。混合设备可以是转矩流变仪、密炼机、开炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。然后将熔融混合好的聚合物加工成为片材,这可以通过挤出成型、模压成型或开炼机薄通拉片来实现。一般来说,聚合物片材的厚度为 0.01 ~ 2.0mm,优选为 0.05 ~ 1.0mm,为了加工的方便更优为 0.1 ~ 0.5mm。

[0027] 复合制品的成型方法是在聚合物片材的两面压合金属箔片,当这种复合制品被分割成单个元件时,金属箔片起到电极的作用。把复合制品分割成单个元件的方法包括从复合制品上分离出单个元件的任何方法,例如冲切、刻蚀、划片和激光切割。所述单个元件具有平面形状,即有与电流流过方向垂直的两个表面,且两个表面之间的距离相当薄,即至多 3.0mm,优选地是至多 2.0mm,特别优选的是最多 0.5mm,例如 0.35mm。

[0028] 所述单个元件可以是任何形状,如正方形、三角形、圆形、矩形、环形、多边形或其它不规则形状。金属箔片包含至少一粗糙表面且此粗糙表面与聚合物片材直接物理性接触。金属箔的厚度一般至多为 0.1mm,优选至多为 0.07mm,特别是至多 0.05mm,例如,0.035mm。适用的金属箔片包括镍、铜、铝、锌及其合金。

[0029] 通常可借助交联或热处理的方法来提高 PTC 元件性能的稳定性。

[0030] 交联可以是化学交联或辐照交联,例如可利用交联促进剂、电子束辐照或  $\text{Co}^{60}$  辐照来实现。PTC 元件所需的辐照剂量一般小于 100Mrad,优选为 1 ~ 50Mrad,更优为 1 ~ 20Mrad。

[0031] 热处理可以是退火、热循环、高低温交变,例如 80℃ / -40℃ 高低温交变。所述退火的温度环境可以是 PTC 材料层基材分解温度以下的任何温度,例如高于导电复合材料基材

熔融温度的高温退火和低于导电复合材料基材熔融温度的低温退火。

[0032] 本发明的 PTC 元件,其在 25℃ 的电阻率小于  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ , 优选小于  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ , 最优为小于  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ , 因此本发明的 PTC 元件在 25℃ 的电阻很低, 例如  $1.0 \text{m}\Omega \sim 15 \text{m}\Omega$ 。

[0033] 本发明的优越性在于:

本发明的导电复合材料导电性能好, 由该导电复合材料制备的 PTC 元件具有很低的室温电阻率、良好的 PTC 强度和电阻再现性。

#### 附图说明

[0034] 图 1 为本发明 PTC 热敏元件的结构示意图。

[0035] 图 2 为本发明 PTC 热敏元件实施例的结构示意图。

[0036] 11 — 导电复合材料                      12, 12' — 金属箔片  
13, 13' — 金属引脚。

#### 具体实施方式

[0037] 以下通过具体的实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0038] 实施例 1

制备 PTC 热敏元件的导电复合材料的组成为:

(a) 结晶性聚合物体积份数为 40%, 熔融温度为 135℃ 和密度为  $0.952 \text{g}/\text{cm}^3$  的高密度聚乙烯;

(b) 导电填料为碳化钛 - 碳化钽 - 碳化钨固熔体, 体积份数为 60%, 其粒径小于  $10 \mu \text{m}$ , 体积电阻率  $42 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ;

(c) 偶联剂为单烷氧基型异丙基二油酸酰氧基钛酸酯, 体积份数为导电填料体积的 0.5%, 密度  $0.976 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0039] 将转矩流变仪温度设定在 180℃, 转速为 30 转/分钟, 先加入结晶性聚合物和偶联剂密炼 1 分钟后, 加入导电填料, 然后继续密炼 20 分钟, 得到导电复合材料, 将熔融混合好的导电复合材料通过开炼机薄通拉片, 得到厚度为  $0.20 \sim 0.25 \text{mm}$  的导电复合材料 11。

[0040] PTC 热敏元件的制备过程如下:

请参阅图 1 为本发明 PTC 热敏元件的结构示意图所示, 将导电复合材料 11 置于上下对称的两金属箔片 12, 12' 之间, 金属箔片 12, 12' 具有至少一粗糙表面, 且所述粗糙表面与导电复合材料 11 直接接触。再通过热压合的方法将导电复合材料 11 和金属箔片 12, 12' 紧密结合在一起, 热压合的温度为 180℃, 先预热 5 分钟, 然后以 5MPa 的压力微压 3 分钟, 再以 12MPa 的压力热压 10 分钟, 然后在冷压机上冷压 8 分钟, 以模具将其冲切成  $3 \times 4 \text{mm}$  的单个元件。

[0041] 最后请参阅图 2 为本发明 PTC 热敏元件实施例的结构示意图所示, 通过回流焊的方法将两个金属引脚 13, 13' 连接在两个金属箔片 12, 12' 表面。

[0042] 实施例 2

制备导电复合材料及 PTC 热敏元件的步骤与实施例 1 相同, 但将导电复合材料中偶联剂的体积份数由占导电填料体积的 0.5% 增加到 1.0%。

[0043] 本实施例的 PTC 热敏元件的电气特性如表 1 所示。

## [0044] 实施例 3

制备导电复合材料及 PTC 热敏元件的步骤与实施例 1 相同, 但将导电复合材料中偶联剂的体积份数由占导电填料体积的 0.5% 增加到 1.5%。

[0045] 本实施例的 PTC 热敏元件的电气特性如表 1 所示。

## [0046] 实施例 4

制备导电复合材料及 PTC 热敏元件的步骤与实施例 1 相同, 但将导电复合材料中偶联剂的体积份数由占导电填料体积的 0.5% 增加到 2.0%。

[0047] 本实施例的 PTC 热敏元件的电气特性如表 1 所示。

## [0048] 实施例 5

制备导电复合材料及 PTC 热敏元件的步骤与实施例 2 相同, 但采用的偶联剂为单烷氧基型异丙基三油酸酰氧基钛酸酯, 添加量为占导电填料体积的 1.0%, 密度  $1.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0049] 本实施例的 PTC 热敏元件的电气特性如表 1 所示。

## [0050] 比较例

制备导电复合材料及 PTC 热敏元件的步骤与实施例 1 相同, 但导电复合材料中不加任何偶联剂。

[0051] 本发明实施例及比较例 PTC 热敏元件的电气特性如表 1 所示。

[0052]

表1

实施例 /比较例	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例
电气特性						
$R$ (m $\Omega$ )	1.8	1.6	1.9	2.0	1.9	2.2
$R_0$ (m $\Omega$ )	6.0	5.6	6.2	6.5	6.5	7.1
$R_1$ (m $\Omega$ )	8.0	7.5	8.4	8.6	8.7	9.2
$R_{25}$ (m $\Omega$ )	13.2	12.0	13.5	14.0	14.0	15.2
$R_{50}$ (m $\Omega$ )	20.3	20.0	24.0	26.1	27.0	29.1
$R_{100}$ (m $\Omega$ )	35.1	32.6	40.1	45.8	46.9	50.2

表 1 为由本发明的导电复合材料制备的 PTC 元件在 6V/50A 的条件下触发后, 在 25°C 的温度环境里放置 1 小时后的电阻测试数据。

[0053] 表 1 中的  $R$  表示通过回流焊在 PTC 元件的两个金属箔片 12, 12' 表面上焊上两个金属引脚 13, 13' 之前 PTC 元件的电阻;

$R_0$  表示所述 PTC 热敏元件的成品电阻;

$R_1$  表示所述 PTC 元件持续通电 (6V/50A) 6 秒后, 在 25°C 的温度环境里放置 1 小时后所测得的电阻值;

$R_{25}$  表示所述 PTC 热敏元件持续通电 (6V/50A) 6 秒后, 断电 60 秒, 如此循环 25 次, 然后

在 25℃ 的温度环境里放置 1 小时后所测得的电阻值；

$R_{50}$  表示所述 PTC 热敏元件持续通电 (6V/50A) 6 秒后, 断电 60 秒, 如此循环 50 次, 然后在 25℃ 的温度环境里放置 1 小时后所测得的电阻值；

$R_{100}$  表示所述 PTC 热敏元件持续通电 (6V/50A) 6 秒后, 断电 60 秒, 如此循环 100 次, 然后在 25℃ 的温度环境里放置 1 小时后所测得的电阻值。

[0054] 从表 1 可以看出: 实施例 1 至 5 和比较例具有相同体积份数的结晶性聚合物和导电填料, 但实施例 1 至 5 中均添加了一定量的偶联剂, 其成品电阻值比未添加偶联剂的比较例要小。而实施例 2 中, 在相同导电填料体积份数的情况下, 当偶联剂的体积份数为 1.0% 时, 具有最低的电阻。

[0055] 本发明的 PTC 热敏元件所使用的导电复合材料由于添加了可以改善导电填料分散状态的偶联剂, 增强了复合材料中的导电网络, 因此具有很低的电阻值。且所使用的导电填料不易氧化, 无需通过包封的方式来使导电复合材料免受氧化, 因此可以制备具有承载电流面积为 1206、0805、0603、0402 等小尺寸的 PTC 元件。

[0056] 本发明的内容和特点已揭示如上, 然而本发明的保护范围应不限于实施例所揭示的内容, 而应该包括在不同部分中所体现的所有内容的组合, 以及各种不背离本发明的替换和修饰, 并为本发明的权利要求书所涵盖。



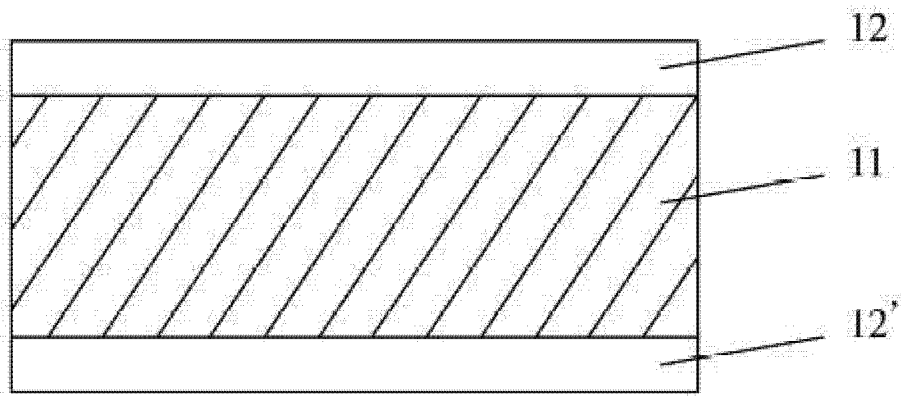


图 1

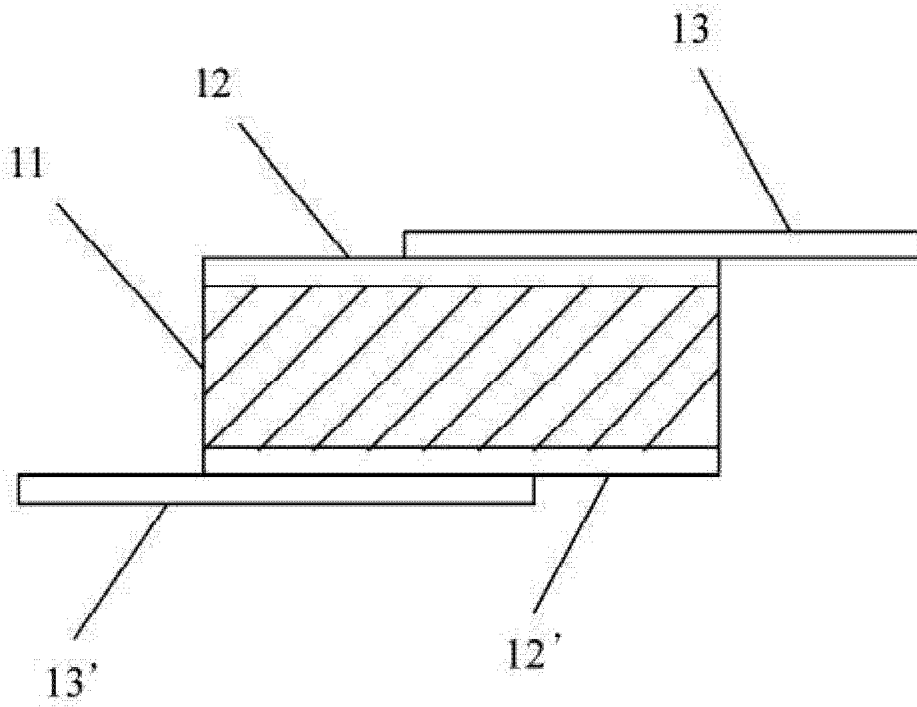


图 2