

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 396**

51 Int. Cl.:

H05B 3/86 (2006.01)

H05B 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2008 E 08701394 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2127476**

54 Título: **Elemento calefactor y cristal calentado con un elemento calefactor**

30 Prioridad:

26.01.2007 DE 102007004953

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.03.2014

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
QUICKBORNSTRASSE 24
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:

**KEITE-TELGENBÜSCHER, KLAUS;
LÜHMANN, BERND y
PRENZEL, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 445 396 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Elemento calefactor y cristal calentado con un elemento calefactor

5 La invención se refiere a un elemento calefactor con un conductor eléctrico, así como un cristal calentado con un elemento de este tipo.

10 Para la generación de calor se conduce habitualmente la corriente eléctrica mediante un conductor a un elemento calefactor. A este respecto, tiene lugar mediante una caída de tensión en una resistencia óhmica, la conversión de energía eléctrica en energía calorífica. Esta clase de elementos calefactores se emplean en muy diversas aplicaciones. Para la utilización de elementos calefactores en cristales calentados ya es conocido el sistema de introducir finos hilos dentro del cristal, y utilizar estos hilos como conductores para calentar el cristal. Este sistema tiene la desventaja de que junto a unos costes de obtención relativamente altos, hay que aceptar unos impedimentos de la visión, así como un calentamiento irregular del cristal.

15 Como cristales se emplean a este respecto, tanto cristales minerales como también cristales de plástico. El empleo de esta clase de cristales con un elemento calefactor es de interés, en particular en automóviles y en aviones. Además, campos de utilización posibles son por ejemplo las viseras calefactables de cascos de protección, como cascos de motos, o espejos o pantallas de aparatos de medición que se emplean en regiones polares.

20 Es conocido además el empleo de las llamadas láminas conductoras eléctricas como elementos calefactores. Su campo de aplicación es sin embargo limitado a causa de que el flujo de corriente es limitado y la transparencia es insuficiente. Si el flujo de corriente es elevado, aparecen en estas láminas conductoras a menudo daños en las láminas, los cuales perjudican la funcionalidad de la lámina. Además, los polímeros intrínsecamente conductores empleados en esta clase de láminas, tienen solamente una pequeña estabilidad.

A partir de la patente US 6.084.217 A se conoce un elemento calefactor compuesto de varias capas, entre las cuales hay también una capa conductora de la corriente colocada entre la capa de soporte y la capa de masa adhesiva.

30 La patente WO 20061122736 A2 describe la obtención de los llamados "Buky papers", especiales. Un bucky paper es una especie de tejido no tejido formado a base de nanotubos, el cual no es transparente. Los CNT son absorbidos en las fibras.

35 El objetivo de la invención es el de dar a conocer un elemento calefactor, que haga posible un calentamiento uniforme de una superficie, y al mismo tiempo que sea estable, fácilmente montable y económico.

40 La presente invención se resuelve mediante un elemento calefactor con las características del concepto principal de la reivindicación 1, mediante las características de la parte de caracterización de la reivindicación 1. Las realizaciones y desarrollos preferidos son objeto de las reivindicaciones secundarias.

45 Según la invención, se ha comprobado que es ventajoso emplear como elemento calefactor una estructura plana transparente o una estructura en forma de cinta, a partir de ahora llamada solamente estructura plana. La estructura plana está formada por lo menos de tres capas, cada una de ellas con diferente funcionalidad, a saber una capa de soporte, una capa conductora de la corriente eléctrica, y una capa adhesiva. Estas capas son todas transparentes, de manera que el elemento calefactor como tal es igualmente transparente y puede utilizarse también en unión con cristales.

50 Mediante el empleo de varias capas con diferentes funciones, se logra un desacoplamiento de las funcionalidades por lo cual es posible que cada una de las capas se adapte individualmente a las respectivas necesidades. De esta manera pueden colmarse las necesidades con respecto al elemento calefactor para diferentes aplicaciones de una forma más fácil y más económica. La capa soporte sirve como soporte de las otras dos capas. Esta debe ajustarse de tal manera que la estructura sea en su conjunto suficientemente flexible y fácilmente aplicable. La capa conductora de la corriente eléctrica sirve para cumplir la función calefactora propiamente dicha. Dicha capa debe en consecuencia permitir un flujo de corriente suficientemente alto. Además, debe evitarse al máximo que un flujo escape a través de las otras capas. La capa adhesiva sirve además para la aplicación de la estructura plana sobre cualquier substrato. Según el substrato y el campo de aplicación deben satisfacerse particulares exigencias, como por ejemplo una alta adhesividad, una estabilidad a la temperatura y a las inclemencias del tiempo y similares. La construcción en varias capas tiene otra ventaja, a saber, que la capa conductora de la corriente eléctrica está colocada entre la capa soporte y la capa adhesiva. Esta disposición tiene la ventaja de que la capa conductora de la corriente eléctrica está protegida contra influencias externas negativas, como por ejemplo los rasguños y contra la influencia de las inclemencias del tiempo.

60 Bajo la denominación de "transparencia", en el sentido de la invención se entiende una transmisión de la luz de por lo menos un 50% de la intensidad irradiada. Este grado de transmisión puede determinarse por ejemplo según las

normas DIN 5036, parte 3, ó ASTM D 1003-00. En una configuración preferida se logra una transmisión de la luz de por lo menos el 70%.

En una configuración preferida, la capa conductora de corriente eléctrica está formada de tal forma que hace posible un calentamiento esencialmente uniforme sobre la estructura plana. La diferencia de temperaturas en el plano de la estructura plana debería ser por lo tanto, a excepción de las zonas fronterizas, por ejemplo en la zona del contacto, no mayor de un 20% del valor máximo de temperatura alcanzado en el plano de la estructura plana.

Alternativamente, puede también preverse la formación de zonas seleccionadas, en las cuales el rendimiento calorífico es mayor, a saber, predeterminedar un gradiente de temperatura respecto al rendimiento calorífico mediante la construcción del elemento calefactor. Esto puede lograrse por ejemplo con un mayor grueso en zonas de la capa conductora de corriente eléctrica. Mediante una configuración de este tipo pueden habitualmente equilibrarse gradientes de temperatura que aparecen en un cristal, por ejemplo, mediante un enfriamiento más rápido en zonas, debido a turbulencias del aire. Puesto que dichos efectos sin embargo dependen de la velocidad, debe tenerse en cuenta que el rendimiento calefactor aumenta eventualmente en las zonas correspondientes en el caso de una velocidad distinta de la velocidad prevista.

De preferencia, la capa conductora de la corriente eléctrica desempeña la función calefactora de manera que con el elemento calefactor se logra una velocidad de calefacción en el aire, a partir de la temperatura ambiente, de por lo menos 1 °C/minuto, con más preferencia por lo menos 3 °C/minuto. El rendimiento calefactor debe ser suficiente bajo las citadas condiciones por lo menos para un aumento de temperatura de 3 °C, de preferencia para un aumento de temperatura de por lo menos 5 °C.

Según la reivindicación 2, la capa conductora de la corriente eléctrica está formada de tal manera que por lo menos un 90%, de preferencia un 95%, con más preferencia un 98% del total de la corriente eléctrica que fluye a través del elemento calefactor, fluye a través de dicha capa. Esto puede realizarse por ejemplo a través de un correspondiente grueso y/o de una correspondiente concentración escogida de nanotubos de carbono en la capa conductora de la corriente eléctrica. Un desarrollo preferido de esta clase tiene la ventaja de que se evita el peligro de accidente mediante la conductividad subordinada de las otras capas.

La capa conductora de la corriente eléctrica contiene nanotubos de carbono (CNT). Estos materiales son conductores en gran medida y pueden por lo tanto mediante su estructura fibrosa formar fácilmente una red conductora, de manera que con ella se logra la suficiente conductividad para la creación de calor, ya con una muy pequeña proporción en la capa conductora de la corriente eléctrica. Esto permite de manera particularmente fácil lograr la deseada transparencia de la capa conductora de la corriente eléctrica. Para lograr una conductividad suficiente, los nanotubos de carbono deben emplearse como relleno en una cantidad de por lo menos un 0,01% en peso.

Además, puede ser deseable para un determinado campo de aplicación del elemento calefactor, que éste tenga zonas de diferentes rendimientos caloríficos, por ejemplo lograr en la región del borde un rendimiento calorífico mayor que en el centro del elemento calefactor o viceversa. Dichos distintos rendimientos caloríficos en el interior del elemento calefactor pueden lograrse de manera sencilla, por ejemplo, mediante un diferente grueso en la zona de la capa conductora de la corriente eléctrica, en la cual debe lograrse un mayor rendimiento calorífico, y/o mediante una diferente concentración de nanotubos de carbono en el interior de la capa conductora de la corriente eléctrica.

En otra configuración preferida, se ha previsto que la capa conductora de corriente eléctrica esté compuesta esencialmente de los propios nanotubos de carbono sin otros aditivos como por ejemplo, un agente aglutinante. El anclaje de la capa sobre el material de soporte tiene lugar esencialmente mediante fuerzas de Van der Waals y se refuerza mediante la capa de adhesivo colocada encima del soporte.

Otra configuración preferida según la reivindicación 4, consiste en que los nanotubos de carbono están incrustados en una matriz transparente. Los nanotubos de carbono pueden así quedar fijados en la capa de manera duradera y quedar protegidos de influencias externas, por lo cual puede lograrse una elevada estabilidad en el tiempo. Además, con la alta transparencia de la matriz, aumenta también la transparencia total del elemento calefactor.

De preferencia, se emplea como material de la matriz un aglutinante polímero, el cual es transferido de una solución o dispersión en uno o varios disolventes orgánicos o agua, a la capa conductora de la corriente eléctrica. Esto puede lograrse por ejemplo, mediante el recubrimiento de la solución o de la dispersión sobre el material de soporte y a continuación un evaporado del disolvente o respectivamente del dispersante. Es aquí ventajoso, que a partir de la solución o de la dispersión puedan obtenerse fácilmente capas muy finas y con ello más transparentes, que lo que es posible con un sistema 100%, es decir sistemas que no contienen ningún disolvente ni ningún dispersante, como por ejemplo los barnices que endurecen por irradiación. Además, ya están a disposición en el mercado dispersiones de nanotubos de carbono en disolventes orgánicos y agua (por ejemplo de las firmas Eikos, Boston, con los nombres registrados de Invisicon™; Zyvex, Richardson (Texas, USA), con el nombre registrado de NanoSolve® y FutureCarbon GmbH, Bayreuth), las cuales pueden ser dispersadas fácilmente en dichos sistemas de aglutinantes.

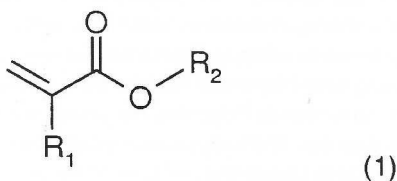
Según la reivindicación 6, se escogen para la fabricación del material de la matriz aquellos monómeros adecuados, en particular, en la medida en que los polímeros resultantes puedan emplearse a temperatura ambiente o a mayores temperaturas como masas adhesivas, de preferencia, de manera que los polímeros resultantes tengan propiedades adhesivas correspondientes al "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" ("Tratado de tecnología de adhesivos sensibles a la presión"), de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989). La temperatura de transición vítrea, a menudo por debajo de la temperatura ambiente, a causa de estos materiales, y la pequeña densidad de la red con el correspondiente bajo módulo de elasticidad, permiten a los nanotubos de carbono una mayor movilidad, lo cual conduce a un reforzamiento de la formación de redes. Por esta razón, la cantidad empleada de nanotubos de carbono puede disminuirse, lo cual aumenta la transparencia y disminuye los costes.

Para lograr una temperatura de transición vítrea preferida T_G , para las masas adhesivas por contacto de los polímeros, de $T_G \leq 25$ °C, la cual se determina por calorimetría diferencial de barrido, se seleccionan los monómeros de manera muy preferida en correspondencia a lo anteriormente dicho, y la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros se escoge ventajosamente de tal manera que según la ecuación Fox (G1) (comparar con T.G. Fox. Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123), se obtiene el deseado valor de T_G para el polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{W_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

En esta ecuación n representa el número de monómeros empleados, W_n representa la proporción de la masa de las correspondientes unidades de monómeros n (% en peso), y $T_{G,n}$ la correspondiente temperatura de transición vítrea del homopolímero obtenido de los correspondientes n monómeros en grados K.

En particular son apropiadas las masas adhesivas por contacto de acrilato como componente adhesivo, las cuales pueden obtenerse por ejemplo, mediante polimerización inducida por radicales, y las cuales se basan, por lo menos parcialmente, en por lo menos un monómero acrílico de fórmula general (1)



en donde R_1 es igual a H ó un radical CH_3 , y R_2 es igual a H ó se elige del grupo formado por radicales alquilo de 1 a 30 átomos de carbono saturados, no ramificados o ramificados, substituidos o no substituidos. Por lo menos un monómero acrílico debe tener una cantidad de masa de por lo menos el 50 % de la masa adhesiva por contacto. Una ventaja de la masa adhesiva de acrilato es su gran transparencia así como su buena estabilidad térmica y estabilidad al envejecimiento.

En una versión ventajosa están previstos en el elemento calefactor por lo menos dos zonas planas, a través de las cuales puede conducirse la corriente eléctrica a la capa conductora de la corriente eléctrica. Estas zonas planas están previstas en el plano de la capa adhesiva, en donde en dichas zonas no está colocada ninguna capa adhesiva ni ningún otro tipo de capa conductora eléctrica, es decir una capa distinta a la capa conductora de corriente eléctrica. Estos otros tipos no deben ser forzosamente transparentes puesto que solamente están previstos para el contacto eléctrico de la capa conductora y por ello están colocados de preferencia solamente en las zonas del borde del elemento calefactor. La conductividad eléctrica de esta capa es por lo menos 10 veces mayor que la conductividad eléctrica de la capa conductora de la corriente eléctrica. Esto tiene la ventaja de que esencialmente la capa conductora de la corriente eléctrica puede unirse con mayor facilidad con una fuente de corriente situada en el exterior del elemento calefactor, como podría ser posible en el lado frontal del elemento calefactor.

En otra versión preferida, la unión con la fuente de corriente eléctrica se hace alternativamente a través de las otras dos capas transparentes, las cuales están colocadas una encima y otra debajo de la capa conductora de corriente eléctrica y las cuales igualmente son conductoras eléctricas, en donde estas capas presentan una conductividad eléctrica por lo menos 10 veces superior a la capa conductora de la corriente eléctrica. Estas capas pueden por ejemplo consistir en capas en las que se han depositado por pulverización, partículas de metales u óxidos de metales, como por ejemplo, el óxido de indio-zinc (ITO), ó también polímeros intrínsecamente conductores, como por ejemplo pueden encontrarse con el nombre registrado de Baytron en la firma H.C.Starck (Leverkusen). En la figura 2 se muestra una correspondiente construcción.

Los nanotubos de carbono son pequeñas formaciones microscópicas de forma tubular (nanotubos moleculares) de carbono. Sus paredes están formadas como las del "Fullerene" o como los planos de grafito, solamente de carbono,

en donde los átomos de carbono forman una estructura en forma de panal con hexágonos y en cada uno de ellos tres uniones dobles (fijadas mediante la hibridación sp^2). El diámetro de los tubos es del orden de 0,4 nanómetros hasta 100 nanómetros. Se alcanzan longitudes de 0,5 μm hasta varios milímetros para tubos individuales y hasta 20 cm para haces de tubos.

Los tubos se diferencian entre tubos de una y de varias paredes, entre tubos abiertos y tubos cerrados (con una tapa que tiene una sección con una estructura de relleno), y entre tubos vacíos y tubos rellenos.

En función de los detalles de la estructura, la conductividad eléctrica en el interior de los tubos es de tipo metálica o semiconductor. Se conocen también tubos de carbono que a muy bajas temperaturas, son superconductores.

A partir de la revista "Science" ("Ciencia") se conoce un artículo con el título de "Nanotubos de carbono - una ruta hacia sus aplicaciones" (Ray H. Baughmann, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer, Science 297, 787(2002)). Además, se conoce un artículo con el título "Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films" ("Películas conductoras de nanotubos de carbono, transparentes") (Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, A.G. Rinzler, Science (Ciencia) 305, 1273 (2004)). Ninguno de esos artículos aborda el problema que aquí se trata, a saber, lograr que la transparencia de un acristalamiento en medios de transporte como por ejemplo automóviles, locomotoras o aviones, sea independiente de las inclemencias del tiempo.

Los nanotubos de carbono pueden estar contruidos también, desde dos hasta 30 capas de tipo grafito, en donde en el caso de nanotubos de carbono de dos capas, se habla también a menudo de "Double-walled Carbon-Nanotubes (DWNTs)" ("Nanotubos de carbono de doble capa"). Las paredes de los nanotubos de carbono de una sola capa (SWNTs) así como también los nanotubos de carbono de múltiples capas (MWNTs) pueden presentar una estructura "normal", una estructura en forma de sillón, una estructura en forma de zig-zag o una estructura quiral, las cuales se diferencian en el grado de torsión. El diámetro del CNT puede ser entre menos de uno y 100 nanómetros, en donde los tubos pueden tener una longitud de hasta un milímetro ("Polymers and carbon nanotubes – dimensionality, interactions and nanotechnology" ("Polímeros y nanotubos de carbono - dimensiones, interacciones y nanotecnología"), I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen, Polymer ("Polímeros") 46 (2005), 7803).

Es ventajoso para los elementos calefactores según la invención, emplear nanotubos de carbono con una longitud media de más de 10 μm , puesto que con longitudes mayores se necesitan menos nanotubos de carbono para una suficiente conductividad, y con ello la transparencia del elemento de calefacción aumenta.

Es ventajoso además para el elemento calefactor según la invención, el empleo de nanotubos de carbono con un diámetro exterior medio inferior a 40 nanómetros. En el caso de los nanotubos de carbono la movilidad aumenta con la disminución del diámetro externo, por lo cual puede formarse más fácilmente una red y con ello se necesitan menos nanotubos de carbono para una suficiente conductividad. Mediante una reducción de la cantidad empleada de nanotubos de carbono puede aumentarse la transparencia del elemento calefactor. Además con un diámetro externo creciente disminuye la difusión de la luz mediante los propios nanotubos de carbono, de manera que también por este motivo la transparencia aumenta.

Es particularmente preferido que los nanotubos de carbono tengan una relación promedio de longitud a diámetro externo de por lo menos 250, puesto que con ello puede lograrse la combinación de las ventajas arriba citadas con referencia a la longitud y al diámetro de una particular alta transparencia en el caso de una suficiente conductividad eléctrica.

En algunas versiones es ventajoso que la superficie de los nanotubos de carbono esté químicamente funcionalizada, o de otra manera, modificada. La modificación química facilita el mezclado y/o la dispersión con la matriz de polímeros, puesto que facilita la separación de los nanotubos de carbono. En algunas versiones los CNT químicamente modificados pueden también interactuar entre sí, y en otras versiones la interacción química comprende un enlace covalente de los CNT ó de los derivados de los CNT en la matriz de polímeros, lo cual conduce a una reticulación y con ello a una ventajosa alta estabilidad mecánica de la capa. Los nanotubos de carbono modificados pueden obtenerse por ejemplo, de las firmas FutureCarbon, Bayreuth y Zyvex en Richardson(Texas, USA), bajo el nombre registrado de NanoSolve®.

Una versión preferida del elemento calefactor se caracteriza porque los nanotubos de carbono muestran una capa única de carbono en la vista frontal, se trata pues de nanotubos de carbono de una pared única, los cuales reciben también el nombre de Single-walled Carbon-Nanotubes ("nanotubos de carbono de una sola pared"). Los nanotubos de carbono de pared única dispersan menos la luz que los nanotubos de paredes múltiples, de manera que se logra una transparencia comparativamente mayor.

Otra versión preferida del elemento calefactor, se caracteriza porque los nanotubos de carbono muestran varias capas de carbono en la vista frontal, es decir, se emplean nanotubos de carbono de varias paredes, los cuales reciben también el nombre de nanotubos de carbono de doble pared o nanotubos de carbono de pared múltiple. Estos últimos tienen, comparativamente con los nanotubos de carbono de pared única, unos menores costes.

Es ventajoso también, que los nanotubos de carbono del interior de la capa conductora de corriente eléctrica estén orientados en una dirección preferida. Esta orientación se logra ventajosamente en la dirección predeterminada del flujo de corriente a partir de la posición de los electrodos de contacto. Mediante la orientación se logra en la dirección del flujo, una red estirada de nanotubos de carbono, la cual ya a una concentración de nanotubos de carbono más pequeña que en una red isótropa necesaria, garantiza una suficiente conductividad eléctrica. Con la concentración más baja mejora la transparencia y disminuyen los costes.

La orientación puede conseguirse por ejemplo esencialmente mediante el recubrimiento de la capa conductora de la corriente, a partir de una fase líquida, mediante efectos reológicos (cizallamiento o alargamiento en la corriente). También puede ser de utilidad el establecimiento de una tensión eléctrica o de un campo electromagnético exterior a la capa todavía fluida después de la aplicación. Además, es posible la orientación en los límites de los cristalitas, como por ejemplo en los polímeros parcialmente cristalinos, los cuales de preferencia se estiran por debajo de la temperatura de cristalización, o en los límites de fases de sistemas de matrices de varias fases, como por ejemplo copolímeros en bloque de morfología de preferencia cilíndrica o laminar. Es posible también la orientación de los nanotubos de carbono en estructuras las cuales están presentes en la capa de soporte o la capa adhesiva, como ya se conoce en el campo de los polímeros de cristal líquido (LCP).

A pesar de que los nanotubos de carbono se cuentan también principalmente entre las sustancias de relleno más conductoras, puede ser sin embargo ventajoso añadir a la capa conductora de corriente eléctrica otros componentes capaces de conducir la corriente eléctrica, puesto que con ello los costes disminuyen, y la conductividad y/o la transparencia pueden ser aumentadas. Son sustancias aditivas apropiadas los óxidos metálicos a escala nanométrica, en particular el óxido de indio - zinc o de otra manera, los óxidos de zinc dopados. También la adición de polímeros intrínsecamente conductores es en este sentido ventajosa ("Synthesis and Characterization of Conducting Polythiophene/Carbon Nanotubes Composites") ("Síntesis y caracterización de los nanotubos de los compósitos politiofeno-carbono conductores"), M. S. Lee et al., J. Pol. Sci A , 44 (2000) 5283).

En otra versión ventajosa, el elemento calefactor se caracteriza porque la capa adhesiva está formada como una capa auto adhesiva (adhesivo sensible a la presión). Las masas auto adhesivas actúan a temperatura ambiente como masas permanentemente pegajosas, presentan pues una suficiente pequeña viscosidad y una alta adhesividad por contacto, de manera que la superficie de la correspondiente base adhesiva ya se impregna con una pequeña presión. Esta forma de dosificación puede manejarse con mayor facilidad en comparación con los adhesivos por fusión en caliente o con los sistemas de adhesivos líquidos, no necesita ninguna aportación de calor ni ninguna especial aportación de energía cuando se aplica, y por regla general está libre de reacciones químicas después de la aplicación.

Como masa adhesiva a base de acrilato en el sentido de esta invención, se designa cualquier masa adhesiva, la cual junto a otros componentes opcionales comprende una masa adhesiva como base, cuyas propiedades técnicas de adhesividad son determinadas por un polímero o por lo menos son codeterminadas en una medida no esencial, y su columna vertebral presenta monómeros de tipo acrílico.

Son apropiadas en particular las masas adhesivas por contacto de acrilato como capa autoadhesiva, las cuales tienen como base, por lo menos parcialmente, como mínimo un monómero de tipo acrílico. Una ventaja de las masas adhesivas por contacto a base de acrilato es su alta transparencia así como su buena estabilidad térmica y estabilidad al envejecimiento.

El grupo de los monómeros de tipo acrílico está integrado por todos los compuestos con una estructura, la cual puede derivarse de la estructura del ácido acrílico o del ácido metacrílico sin substituir o substituido, o de los ésteres de estos compuestos, la cual puede describirse mediante la fórmula general $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$, en donde el radical R^1 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y el radical R^2 puede ser un átomo de hidrógeno o se escoge del grupo formado por grupos alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, saturados, sin ramificar o ramificados, substituidos o sin substituir. De preferencia, el polímero de la masa adhesiva base de la masa adhesiva a base de acrilato, presenta un contenido en monómero de tipo acrílico de un 50% en peso o mayor.

Como monómeros de tipo acrílico pueden emplearse fundamentalmente todos los grupos de estos compuestos descritos más arriba, en donde su concreta elección y las relaciones de cantidades se miden según las correspondientes necesidades del campo de aplicación a que se destinan.

Como polímero base son apropiados en particular aquellos polímeros basados en acrilato, los cuales pueden obtenerse por ejemplo mediante polimerización con radicales.

En otra versión ventajosa, el elemento calefactor se caracteriza porque la masa autoadhesiva es una masa de copolímeros en bloque de estireno. Esto tiene la ventaja de que dichas masas también se pegan bien sobre sustratos no polares y además presentan una muy buena transferencia así como en los tipos de polímeros hidrogenados también presentan una muy buena estabilidad al envejecimiento.

La masa adhesiva por contacto puede naturalmente presentar además, junto a la masa adhesiva base, también otros aditivos, como por ejemplo, substancias de carga, en particular substancias de carga a escala nanométrica, las cuales no dispersan la luz y con ello obtener la transparencia, aditivos reológicos, aditivos para mejorar la pegajosidad, plastificantes, resinas elastómeras, agentes protectores contra el envejecimiento (antioxidantes), agentes protectores contra la luz, absorbedores de los rayos UV así como particulares substancias auxiliares y aditivos, por ejemplo agentes fluidificantes y agentes igualadores, y/o humectantes como tensioactivos o catalizadores.

Además, se prefiere que el elemento calefactor se caracterice porque la masa autoadhesiva tenga una transparencia mayor del 70%, de preferencia mayor del 80%, con particular preferencia mayor del 90%. Esto se consigue por ejemplo, con un grueso de capa de 30 μm . La alta transparencia tiene la ventaja, de que el conjunto de elementos calefactores presenta una transparencia elevada. Junto a la correspondiente elección de los polímeros y de las substancias aditivas, se logra dicha alta transparencia mediante una pequeña proporción de gel (= dominios parcialmente altamente reticulados, que dispersan la luz) en la propia masa así como mediante el empleo de un material de revestimiento muy liso, con el cual puede cubrirse la masa autoadhesiva después del recubrimiento. Con la última medida se logra una superficie muy lisa de la capa autoadhesiva la cual dispersa y refleja muy poco la luz. La aspereza R_2 es, en consecuencia, inferior a 0,5 μm , de preferencia inferior a 0,3 μm según la norma DIN EN ISO 4287.

Los elementos calefactores según la invención pueden emplearse en particular para cristales calentados, sean de vidrio mineral o de vidrio de plástico como por ejemplo el plexiglás, de preferencia para un automóvil, en particular también para espejos exteriores traseros, o para un avión. Otros campos de aplicación de dichos cristales son las viseras de los cascos o los cristales de las gafas, por ejemplo para gafas de esquí. En estos y en muchos otros campos de aplicación es ventajoso limitar la transparencia del elemento calefactor puesto que éste puede entonces actuar simultáneamente como una protección antideslumbrante.

Por lo tanto, una versión preferida del elemento calefactor presenta además una transparencia como máximo de un 80%. Esto puede por ejemplo lograrse mediante la tintura del material de soporte y/o de la capa adhesiva. Sin embargo, se prefiere escoger el tipo de nanotubo de carbono empleado en la capa conductora esencialmente de la corriente eléctrica, de manera que la deseada transparencia en esta capa se ajusta simultáneamente con una función calefactora suficiente. Esto tiene la ventaja de que no debe tomarse ninguna otra medida en el material de soporte y la capa adhesiva para el ajuste de la transparencia.

La figura 1 muestra en una vista esquemática, un elemento calefactor ejecutado como una estructura plana según la invención. La estructura plana presenta una capa de soporte 1, una capa conductora de la corriente eléctrica 2 y una capa adhesiva 3. La capa conductora de la corriente eléctrica 2 está colocada entre la capa de soporte 1 y la capa adhesiva 3, para que esté ampliamente protegida de las inclemencias del tiempo.

Además, en la figura 1 existe un contacto eléctrico 4 para la capa conductora de la corriente eléctrica 2. Este contacto está situado en dos zonas superficiales las cuales en este caso y de preferencia, están situadas en el borde del elemento calefactor, en cuyo borde no está prevista ninguna capa adhesiva 3. En su lugar, la capa conductora de la corriente eléctrica 2 está allí recubierta con otro tipo de capa conductora de la corriente eléctrica de una mayor conductividad eléctrica 4. Mediante este otro tipo de capa conductora de la corriente eléctrica, es posible una alimentación de energía eléctrica a la capa conductora de la corriente eléctrica.

La figura 2 muestra en una vista esquemática otro elemento calefactor ejecutado como una estructura plana según la invención. La estructura plana presenta una capa de soporte 1, una capa conductora de la corriente eléctrica 2 y una capa adhesiva 3. La capa conductora de la corriente eléctrica 2 está colocada entre la capa de soporte 1 y la capa adhesiva 3.

Además, en la figura 2 existe un contacto eléctrico para la capa conductora de la corriente eléctrica 2. Para ello están colocadas dos capas 5 transparentes más, una encima y otra debajo de la capa conductora de la corriente eléctrica 2, las cuales son igualmente conductoras de la corriente eléctrica, pero estas capas 5 tienen, en comparación con la capa conductora de la corriente eléctrica 2, una conductividad eléctrica por lo menos 10 veces mayor. Mediante estas capas 5 conductoras de la corriente eléctrica, pero de otro tipo, es posible una alimentación de energía eléctrica a la capa 2 conductora de la corriente eléctrica.

En la figura 3, está representada una construcción según la invención, similar a la figura 2, en la cual entre la capa adhesiva 3 y la capa conductora de la corriente eléctrica 5, está colocada más alta que la capa conductora 5, y que la capa conductora de la corriente eléctrica 2, otra capa 6, la cual estabiliza la capa 5 más eléctricamente conductora, para evitar fracturas en esta capa 5 y con ello garantizar un contacto duradero.

La figura 4 muestra un cristal 7 calentado según la invención con un elemento calefactor, el cual está construido como se describe en la figura 1.

A continuación se describe con más detalle la construcción de un elemento calefactor según la invención con referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1:

Se preparó una dispersión acuosa de nanotubos de carbono. A este respecto se empleó el método de Yerushalmi-Rozen et al. (R. ShvartzmanCohen, Y. Levi-Kalisman, E. Nativ-Roth, R. Yerushalmi-Rozen, Langmuir 20(2004), 6085-6088), en el cual se emplean copolímeros de tres bloques (PEO-b-PPO-b-PEO) como estabilizadores. El bloque del centro posee una alta afinidad con los CNT como los bloques finales, en donde éstos debido al gran radio hidrodinámico conducen a interacciones estéricas entre los nanotubos de carbono. El radio hidrodinámico de los estabilizadores es mayor que el alcance en el cual las fuerzas de van der Waals todavía actúan con eficacia.

Como nanotubos de carbono se emplearon: ATI-MWNT-001 (CNT de paredes múltiples, predominantemente sin empaquetar, de 95%, de 3 a 5 capas, diámetro medio 35 nm, longitud media 100 μm , de la firma Ahwahnee, Sao José, USA).

Como estabilizador, se empleó el copolímero de bloques PEO-b-PPO-b-PEO con un peso molecular M_n de 14.600 g/mol (PEG = 80 % (G/G), Aldrich nº 542342). El estabilizador se disolvió en agua desmineralizada a una concentración de 1 % en peso.

A continuación, se preparó una dispersión de un 1% en peso de nanotubos de carbono en esta solución, empleándose un baño de ultrasonidos como auxiliar de la dispersión. Después de cuatro horas de tratamiento con ultrasonidos se dispersaron aproximadamente un 70% de los CNT (estimación óptica) y la dispersión fue estable hasta su posterior procesamiento durante varios días. Los nanotubos no dispersados fueron separados por filtración.

La dispersión se distribuyó con una cuchilla dosificadora sobre una lámina PET de 23 μm de grueso y se secó de manera que se obtuvo un grueso de capa seca de aproximadamente 0,1 μm .

A continuación se laminó una capa de un grueso aproximadamente de 20 μm de una masa adhesiva por contacto de acrilato (resina ac 258 de BASF, reticulada con 36 mJ/cm^2), sobre la capa conductora de la corriente eléctrica, dejando en los bordes una tira libre. Esta zona se pintó a continuación con una tira de barniz de plata conductora de la corriente eléctrica. Un dibujo esquemático de este elemento calefactor está mostrado en la figura 1. La distancia entre las tiras de contacto es de 5 cm, y la longitud del elemento calefactor, de 10 cm.

El elemento calefactor mostró con una tensión aplicada de 12,8 V, una velocidad de calentamiento de aproximadamente 10 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ y alcanzó a partir de la temperatura ambiente una temperatura de equilibrio de 39 $^{\circ}\text{C}$, la cual se midió sobre la masa adhesiva.

La medida de la trasmisión a través del elemento calefactor según la norma DIN 5036-3 dió un grado de trasmisión τ del 63 %.

Ejemplo 2:

Se aplicó con una cuchilla dosificadora una dispersión acuosa de aglutinante de aproximadamente 0,05 % en peso (referido a la proporción de aglutinante), llena de nanotubos de carbono de pared única, obtenida de la firma Eikos, Franklin, MA, USA, sobre una lámina PET de 23 μm de grueso, y se secó de manera que se obtuvo un grueso de capa seca de aproximadamente 0,5 μm .

A continuación, se laminó una capa aproximadamente de 20 μm de grueso de una masa adhesiva por contacto de acrilato (resina ac 258 de BASF, reticulada con 36 mJ/cm^2) sobre la capa eléctrica, dejando libre una tira en los bordes. Esta zona fue a continuación pintada con una tira de barniz conductor de plata. La figura 1 muestra un dibujo esquemático de este elemento calefactor. La distancia entre las tiras de contacto fue de 5 cm, y la longitud del elemento calefactor, de 10 cm.

El elemento calefactor mostró con una tensión aplicada de 12,8 V, una velocidad de calentamiento de aproximadamente 6 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ y alcanzó a partir de la temperatura ambiente una temperatura de equilibrio de 28 $^{\circ}\text{C}$, la cual fue medida en la masa adhesiva.

La medida de la trasmisión mediante el elemento calefactor según la norma DIN 5036-3 dió un grado de trasmisión τ de 72%.

Ejemplo 3:

A una solución de tolueno conteniendo un 20% en peso de una masa adhesiva por contacto de acrilato (resina ac 252 de la firma BASF, Ludwigshafen) se mezcló una dispersión de un 1% en peso de nanotubos de carbono de

ES 2 445 396 T3

pared única en tolueno de la firma Zyvex en la relación de 5 : 1, de manera que se obtuvo aproximadamente un 0,01 % en peso de nanotubos de carbono referido a la masa adhesiva por contacto de acrilato.

5 La dispersión se aplicó con una cuchilla dosificadora sobre una lámina PET de 23 μm de grueso y se secó de manera que se obtuvo un grueso de capa seco de aproximadamente 2 μm . Esta capa se retículo mediante radiación UV con una dosis UV-C de 36 mJ/cm^2 mediante una lámpara de mercurio de presión media.

10 A continuación, se laminó una capa de aproximadamente 20 μm de grueso de una masa adhesiva por contacto de acrilato (resina ac 258 de BASF, reticulada con una dosis UV-C de 36 mJ/cm^2) sobre la capa conductora de corriente eléctrica, dejando los bordes con una tira libre. Esta zona se pintó a continuación con una tira de barniz conductor de plata. Un dibujo esquemático de este elemento calefactor se muestra en la figura 1. La distancia entre las tiras de contacto es de 5 cm, y la longitud del elemento calefactor, de 10 cm.

15 El elemento calefactor mostró con una tensión aplicada de 12,8 V, una velocidad de calentamiento de aproximadamente 15 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ y alcanzó a partir de la temperatura ambiente τ una temperatura de equilibrio de 45 $^{\circ}\text{C}$, la cual fue medida sobre la masa adhesiva.

20 La medida de la transmisión a través del elemento calefactor según la norma DIN 5036-3 dió un grado de transmisión τ de 59%.

REIVINDICACIONES

1. Elemento calefactor con un conductor de corriente,
5 en donde la corriente eléctrica es, en esencia, conducida por el conductor de corriente y en donde mediante una caída de la tensión en una resistencia óhmica, la corriente se transforma en calor,
en donde el elemento calefactor esta constituido como una estructura plana o una estructura en forma de cinta y por lo menos presenta una capa de soporte (1) y una capa adhesiva (3),
10 en donde el conductor de corriente está constituido por una capa adicional - capa conductora de la corriente eléctrica (2), en donde la capa conductora de la corriente eléctrica (2) está colocada entre la capa de soporte (1 y la capa adhesiva (3), y se caracteriza porque,
la capa de soporte (1), la capa conductora de corriente eléctrica (2) y la capa adhesiva (3) son transparentes y la capa conductora de corriente eléctrica (2) contiene nanotubos de carbono.
- 2.Elemento calefactor según la reivindicación 1, caracterizado porque,
15 la capa conductora de corriente eléctrica (2) está constituida de tal manera, que por lo menos un 90 %, de preferencia por lo menos un 95 % y con mayor preferencia por lo menos un 98 % del total de la corriente que fluye a través de la capa conductora de corriente eléctrica (2) fluye por el elemento calefactor.
- 3.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque,
20 el elemento calefactor presenta unas zonas con diferentes rendimientos calóricos, de preferencia, la capa conductora de la corriente eléctrica (2) presenta una diferente concentración de nanotubos de carbono según la zona y/o un diferente grosor según la zona.
4. Elemento calefactor según la reivindicación 3, caracterizado porque,
25 los nanotubos de carbono están incrustados en una matriz transparente.
- 5.Elemento calefactor según la reivindicación 4, caracterizado porque,
la matriz transparente presenta un polímero aglomerante, en donde, de preferencia, el polímero aglomerante es transferido desde una solución o dispersión en uno o varios disolventes orgánicos o en agua, a la capa conductora
30 de corriente eléctrica (2).
- 6.Elemento calefactor según la reivindicación 5, caracterizado porque,
los monómeros que sirven para la obtención del material de la matriz se escogen de manera que los polímeros resultantes pueden ser empleados como masas adhesivas por contacto a temperatura ambiente o a temperaturas
35 elevadas.
- 7.Elemento calefactor según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque,
el material de la matriz es una masa adhesiva por contacto de acrilato.
- 8 Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque,
40 están previstas dos zonas planas las cuales están formadas para la conducción de la corriente eléctrica en la capa conductora de la corriente eléctrica (2), y porque
en dichas zonas planas o bien no hay ninguna capa adhesiva (3) colocada sobre la capa conductora de la corriente eléctrica (2) y/o bien está colocado otro tipo de capa conductora de la corriente eléctrica (5), en donde dicha capa
45 (5) tiene una conductividad por lo menos 10 veces mayor que la capa conductora de corriente eléctrica (2).
- 9.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque,
existen dos capas transparentes más (5) colocadas una encima y otra debajo de la capa conductora de corriente eléctrica, las cuales son igualmente conductoras de la corriente eléctrica, en donde dichas capas (5) presentan una
50 conductividad eléctrica comparada con la capa conductora de corriente eléctrica (2) por los menos 10 veces superior.
- 10.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los nanotubos de carbono tienen una longitud media de por lo menos 10 µm.
55
- 11.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los nanotubos de carbono tienen un diámetro exterior medio inferior a 40 nanómetros.
- 12.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los nanotubos de carbono tienen una relación media entre la longitud y el diámetro externo de por lo menos 250.
60
13. Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, la superficie de los nanotubos de carbono se modifica químicamente.

- 14.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de una sola pared.
- 5 15.Elemento calefactor según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de múltiples paredes.
- 10 16.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, los nanotubos de carbono están dispuestos en el interior de la capa conductora de la corriente eléctrica (2) por lo menos parcialmente, orientados en su mayoría, en una dirección preferida.
- 15 17.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, la capa conductora de la corriente eléctrica (2) junto a los nanotubos de carbono tiene otros componentes conductores de la corriente, de preferencia polímeros intrínsecamente conductores de la corriente.
- 20 18.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, la capa adhesiva (3) esta formada como una capa autoadhesiva.
- 25 19.Elemento calefactor según la reivindicación 18, caracterizado porque, la masa autoadhesiva es una masa de acrilato.
- 30 20.Elemento calefactor según la reivindicación 18, caracterizado porque, la masa autoadhesiva es una masa de copolímeros en bloque de estireno.
- 35 21.Elemento calefactor según una de las reivindicaciones 18 al 20, caracterizado porque, la masa autoadhesiva presenta una transparencia mayor del 70%, de preferencia mayor que el 80%, con mayor preferencia mayor del 90%.
- 22.Elemento calefactor según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, en esencia la capa conductora de la corriente eléctrica (2) tiene una transferencia máxima del 80%.
- 23.Cristal calentado mediante un elemento calefactor, en particular para un automóvil o un avión, caracterizado porque, el elemento calefactor está formado según una de las reivindicaciones 1 a 22,
- 24.Cristal calentado según la reivindicación 23, caracterizado porque, el cristal se trata de un cristal mineral o de un cristal de plástico, en particular un cristal de plexiglás

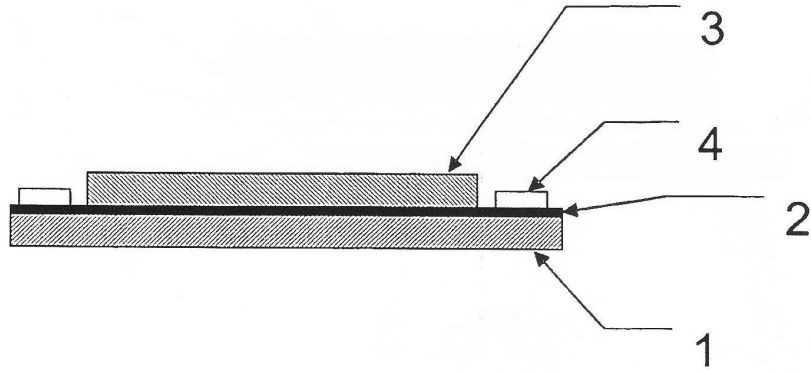


Fig. 1

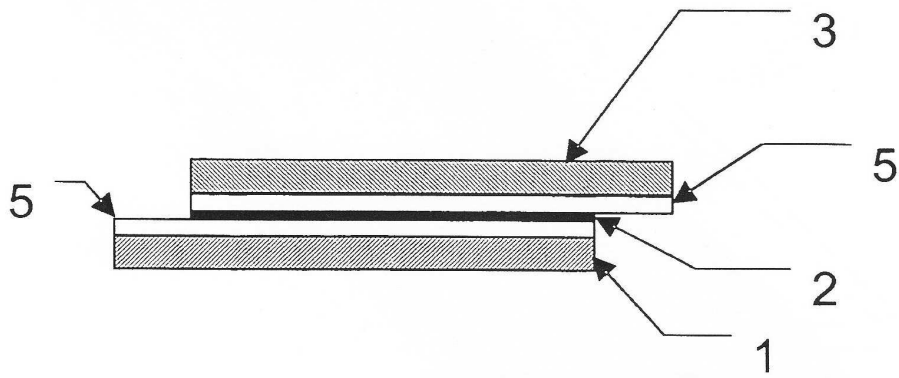


Fig. 2

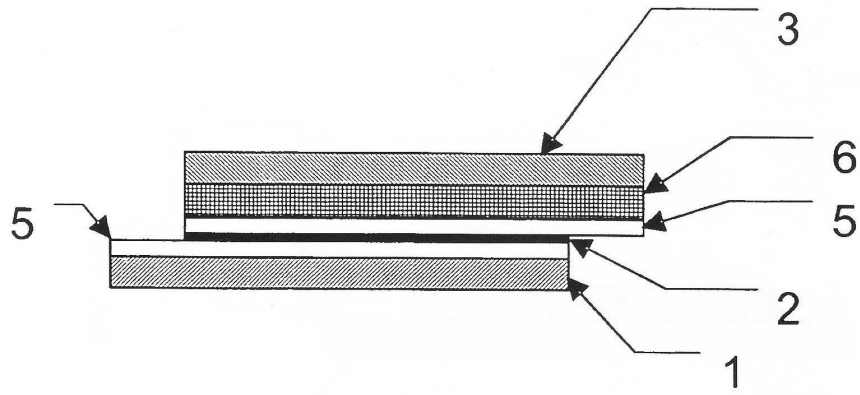


Fig. 3

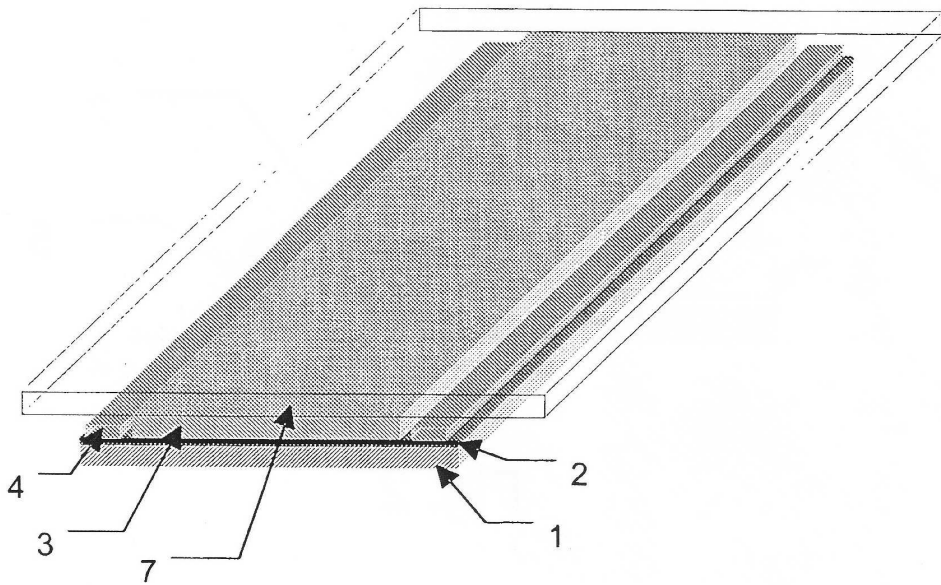


Fig. 4