

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 067**

51 Int. Cl.:

H05B 3/14 (2006.01)

H01C 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2007 PCT/SE2007/050714**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2008 WO08048176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2007 E 07835299 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2080414**

54 Título: **Elemento calefactor**

30 Prioridad:

17.10.2006 SE 0602172
17.10.2006 US 829680 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2017

73 Titular/es:

CONFLUX AB (100.0%)
P.O. BOX 87
164 94 KISTA, SE

72 Inventor/es:

VON WACHENFELDT, FREDRIK;
MORTENSON, PER-GÖRAN MIKAEL;
NYBERG, GUNNAR;
NILSSON, LARS-OVE y
SJÖSTRAND, JOACHIM

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 622 067 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).

DESCRIPCIÓN

Elemento calefactor

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un compuesto polimérico de PTC (coeficiente positivo de temperatura), una lámina de ZPZ (coeficiente de temperatura cero-positivo-cero), multi-estratificada y un calefactor.

10 Antecedentes de la invención

Se conocen diversos tipos de elementos calefactores eléctricos autolimitantes, p.ej. por la patente alemana No. 2.543.314 y las patentes estadounidenses correspondientes U.S. Pat. Nos. 4.177.376, 4.330.703, 4.543.474, y 4.654.511.

15 Asimismo, en la patente estadounidense US 5.057.674 se describe un elemento de este tipo que comprende dos capas semiconductoras exteriores que tienen supuestamente un coeficiente de temperatura cero ("ZTC") separadas entre sí por una capa continua de coeficiente positivo de temperatura ("PTC") y activadas mediante dos electrodos paralelos, estando el primero en contacto con uno de los extremos de una de las capas ZTC y estando en contacto el segundo electrodo paralelo con la otra capa ZTC en su extremo lo más separado del primer electrodo.

20 De acuerdo con la patente estadounidense US 5.057.674, los componentes de la estructura estratificada son los adecuados para que a temperatura ambiente, la resistencia en la capa PTC entre las capas ZTC sea mucho menor que la resistencia en las capas ZTC combinadas, que a su vez es mucho menor que la resistencia de la capa PTC entre los electrodos. Por otra parte, a la temperatura de control, la resistencia de la capa PTC entre las capas ZTC paralelas debería ser igual a la resistencia de las capas ZTC paralelas, siendo la geometría la adecuada para que a la temperatura de control a la que las resistencias de los dos componentes son iguales, el calor generado por minuto y área unitaria (las densidades de potencia) también sean esencialmente iguales.

30 En el documento WO 91/17642, se describe un calefactor para pasar una prueba de llama VW-1, en la que el calefactor está compuesto por cualquier material resistivo, p.ej. una composición de polímero conductora. En particular, en el documento WO 91/17642, se describe un compuesto polimérico PTC que comprende una matriz termoplástica amorfa mezclada con una carga conductora en partículas, p.ej., negro de carbón, grafito, metal, óxido de metal o un copolímero conductor en partículas, o una combinación de los mismos.

35 La capa de PTC actúa a temperatura ambiente como cortocircuito entre las capas ZTC paralelas. La resistencia entre los electrodos en la capa PTC es muy alta cuando se aplica al principio el voltaje y las capas ZTC generan calor por sí solas gracias a su geometría. Sin embargo, a medida que se eleva la temperatura, la resistividad de la capa PTC aumenta hasta ser igual a la de las capas ZTC combinadas. Ligeramente por encima de esta temperatura, las dos capas ZTC actúan como electrodos y se genera calor uniformemente a través del sistema, y cualquier mayor elevación de la temperatura en cualquier punto del área de las capas ZTC reduce de forma efectiva o corta la corriente. De esta forma, el componente PTC actúa prácticamente sólo como control y los componentes ZTC actúan como elementos calefactores activos.

45 Asimismo, de acuerdo con dicha patente, la matriz de polímero es esencialmente cristalina, dándose como ejemplos PE y EVA.

50 Un problema asociado tanto con este elemento calefactor como con los elementos de este tipo anteriores basados en hilos eléctricamente conductores roscados a través de un cuerpo eléctricamente conductor es que un pequeño daño físico en el elemento, como por ejemplo un orificio, corta la corriente eléctrica y, en consecuencia, el funcionamiento del elemento.

Otro problema más es que la mayoría de los materiales PTC conocidos comprenden partículas conductoras, tales como negro de carbón, en la matriz de polímero cristalina. Cuando se calienta el material, se expande y aumenta la resistividad a medida que aumentan los huecos entre las partículas conductoras y entre los agrupamientos de partículas. A aproximadamente el punto de fusión del polímero, se obtiene una repentina elevación de la resistividad, el material "tropieza" cuando se ablanda y se funde el polímero. Este efecto se debe no solamente a las mayores distancias entre las partículas, sino también al movimiento de las partículas y los agrupamientos de partículas en el fundido y la descomposición de los agrupamientos de partículas obtenidos al aumentar la energía y el movimiento de las partículas dentro de los agrupamientos. Como consecuencia de estos considerables cambios en el material, éste presenta un fuerte efecto de histéresis y, por ello, el material no recuperará sus propiedades originales tras el enfriamiento. Asimismo, dado que el fenómeno de "tropieza" está ligado al punto de fusión del polímero, es difícil ajustar el nivel de la temperatura de actuación.

65 En el documento US 2002/093007 se divulga un termistor PTC orgánico que comprende una matriz de al menos dos compuestos de alto peso molecular, un compuesto orgánico de bajo peso molecular y partículas conductoras que

tienen protuberancias puntiagudas; la matriz contiene un elastómero termoplástico en virtud de lo cual se mejora la fiabilidad y la estabilidad de comportamiento del termistor.

5 En el documento WO 89/03162 se divulgan sistemas de protección de circuito que comprenden un resistor PTC y un segundo resistor, p.ej., un resistor de película grueso, que está térmica y eléctricamente conectado al resistor PTC, tiene una corriente de ruptura IB y una corriente de mantenimiento IH de manera que la relación IB/IH es como máximo 20. Los resistores PTC adecuados son dispositivos de polímero conductores que comprenden un elemento PTC que ha sido reticulado por radiación en condiciones adecuadas para la que la velocidad de dosificación media sea como máximo 3,0 Mrad/minuto o para que durante la cual ninguna parte del elemento PTC que está en contacto con los electrodos alcance una temperatura superior a (Tf-60) °C, en la que Tf es el punto de fusión del componente polimérico del polímero conductor.

15 En la patente europea 0435574 se divulga un proceso para producir elementos de protección rearmables automáticamente utilizando dos polímeros cristalinos diferentes con un peróxido orgánico y negro de carbón. Se amasa la mezcla a una temperatura elevada. Los dos polímeros cristalinos incluyen diferentes proporciones de los átomos de hidrógeno terciarios y los átomos de carbono, de manera que las características PTC deseadas del polímero altamente cristalizado se benefician con mayores proporciones de hidrógeno terciario en un polímero menos cristalizado. Un alto grado de injerto de negro de carbón puede aumentar el número de radicales de polímero en la mezcla de polímero cristalino a través de la descomposición del peróxido orgánico. La mezcla resultante tiende a dispersar el negro de carbón uniformemente a través de la mezcla resultante y colocar el negro de carbón en una matriz tridimensional en la que se fija por reticulación. La distribución uniforme del negro de carbón reduce el calentamiento puntual y minimiza de esta forma los cambios de resistencia en condiciones de una repetida sobrecorriente.

25 **Objetos de la invención**

Un objeto de la invención es conseguir un material de coeficiente positivo de temperatura, PTC, adecuado para su uso en un elemento calefactor.

30 Otro objeto es conseguir un material PTC que tiene una composición adaptada para dar una temperatura constante deseada al elemento calefactor.

35 Es también un objeto conseguir un material PTC que tiene una composición que puede dar una temperatura constante, comprendida entre 25 y 170 °C.

Un objeto más es conseguir un elemento calefactor que no es sensible a los daños físicos y que puede mantener una temperatura constante que se puede establecer para que se ajuste a la aplicación pretendida.

40 Otro objeto más es conseguir un elemento calefactor muy fino que puede cortarse para ajustarse a diferentes aplicaciones.

45 Es también un objetivo de la invención conseguir un elemento calefactor útil para un voltaje de CC o CA comprendido entre aproximadamente 3 y 240 V, por ejemplo entre aproximadamente 3 y 230 V, especialmente un voltaje de CC o CA de aproximadamente 5, 6, 24, 48, 110 o 220 V, preferentemente 4,8, 7,2, 12, 24, 48, 60, 120 o 240 V.

Otro objetivo es conseguir un elemento calefactor que pueda pasar a través de varios ciclos de calentamiento sin cambiar esencialmente sus propiedades.

50 **Sumario de la invención**

Los problemas de la técnica anterior se resuelven con la invención.

55 De acuerdo con una primera característica, la invención se refiere a un compuesto polimérico PTC, tal como se reivindica en la reivindicación 1.

De acuerdo con una segunda característica, la invención se refiere a una lámina ZPC multi-estratificada tal como se reivindica en la reivindicación 10.

60 De acuerdo con una tercera característica, la invención se refiere a un calefactor tal como se reivindica en la reivindicación 13.

Breve descripción de los dibujos

65 Las Figuras 1a y 1b representan vistas esquemáticas de un modo de realización de un elemento calefactor de acuerdo con la invención, visto desde arriba y en transversal.

Las Figuras 2a y 2b representan una vista en perspectiva esquemática de otros dos modos de realización del elemento calefactor de la invención.

5 La Figura 3 muestra una representación gráfica de la relación entre la resistividad por volumen y la temperatura para diferentes compuestos poliméricos PTC de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de la invención

10 La invención se refiere, de acuerdo con la primera característica, a un compuesto polimérico PTC que comprende una matriz eléctricamente aislante que consiste esencialmente en un elastómero (polímero elastomérico), partículas primeras y segundas eléctricamente conductoras que tienen propiedades diferentes en lo que se refiere a las energías superficiales y las conductividades eléctricas, formando el material en virtud de ello una red conductora. Las partículas primeras y segundas eléctricamente conductoras dispersadas en la matriz pueden consistir en negros de carbón con energías superficiales y morfologías estructurales diferentes.

15 El elastómero en el compuesto polimérico PTC de la presente invención es completamente amorfo y por tanto no experimenta los problemas presentes en los materiales PTC de polímero cristalino. Asimismo, el aumento de la resistividad en el régimen de temperatura de actuación se debe principalmente a las propiedades de las partículas eléctricamente conductoras, más que a cualquier aumento del coeficiente de expansión de volumen del elastómero o a cualquier cambio de fase.

20 El elastómero es un polímero amorfo adecuado que no presenta la tendencia a cristalizarse por debajo de la temperatura de actuación deseada y que tiene una temperatura de transición vítrea suficientemente baja. Se puede seleccionar del grupo que consiste en polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, neopreno, caucho de nitrilo y caucho de etileno-propileno. Preferentemente, el polímero es a base de elastómero de siloxano (denominado a menudo elastómero silicona), en el que la cadena principal del polímero puede tener sustituyentes como halógenos, por ejemplo, polifluorosiloxano. Es sobre todo preferente un elastómero polidimetilsiloxano.

25 La matriz de polímero elastomérico contiene al menos dos tipos de partículas eléctricamente conductoras. Las partículas conductoras pueden comprender dos tipos de negros de carbón, en las que uno es un tipo CTC, es decir, que da lugar a un coeficiente de temperatura esencialmente constante, y el otro es de tipo PTC. Además, se pueden utilizar partículas de sílice ahumada como carga de la matriz de polímero.

30 Preferentemente, las primeras partículas eléctricamente conductoras comprenden negros de carbón térmicos que tienen un área superficial reducida y una estructura reducida, por ejemplo, negros de carbón térmicos medianos, y las segundas partículas eléctricamente conductoras comprenden negros de carbón de horno que tienen estructuras mayores y áreas superficiales específicas mayores, tales como negros de carbón de hornos de extrusión rápida.

35 El negro de carbón térmico tiene un tamaño de partícula medio de al menos 200 nm, preferentemente en el intervalo de 200-580 nm, normalmente de aproximadamente 240 nm. Tiene de forma adecuada un área superficial específica determinada por absorción de nitrógeno de aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

40 El negro de carbón de horno tiene una distribución del tamaño de partícula en el intervalo de 20-100 nm, preferentemente, en el intervalo de 40-60 nm y normalmente en el intervalo de 40-48 nm. Tiene un área superficial específica determinada por absorción de nitrógeno en el intervalo de 30-90 m^2/g , preferentemente de aproximadamente $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

45 El compuesto polimérico PTC puede comprender de 3,6-11 % en peso del negro de carbón de horno, 35-55 % en peso, preferentemente 35-50 % en peso del negro de carbón térmico, al menos 2, preferentemente al menos 5 % en peso, y como máximo 13, preferentemente como máximo 10 % en peso de una carga de sílice ahumada y entre 35 y 48 % en peso de polímero elastomérico de siloxano. Puede comprender también de 0,36-5,76 % en peso de uno o más agentes de acoplamiento en función del peso negro de carbón de horno.

50 El compuesto polimérico PTC puede tener una resistividad por volumen a temperatura ambiente en el intervalo de 10 $\text{k}\Omega\text{cm}$ a más de 10 $\text{M}\Omega\text{cm}$ dependiendo de la composición. Un compuesto polimérico PTC que se vaya a utilizar en un elemento calefactor que consiste en un dispositivo multi-estratificado, de acuerdo con la invención, deberá tener preferentemente una resistividad por volumen de al menos 0,1 $\text{M}\Omega\text{cm}$.

55 La temperatura de actuación del compuesto polimérico PTC de la invención se puede establecer en un valor comprendido en el intervalo de 25 a 170°C ajustando la composición del compuesto polimérico PTC.

60 De acuerdo con la segunda característica, la invención se refiere a una lámina de ZPZ multi-estratificada que comprende un compuesto polimérico PTC presente entre una primera lámina metálica esencialmente plana y una segunda lámina metálica esencialmente plana, en la que el compuesto polimérico PTC incluye una matriz eléctricamente aislante que consiste esencialmente en un polímero amorfo elastomérico y partículas primeras y segundas eléctricamente conductoras dispersadas en ella, formando en virtud de ello el cuerpo compuesto una red

conductora que se extiende desde la primera lámina de metal hasta la segunda lámina de metal, en la que las partículas primeras y segundas eléctricamente conductoras tienen energías superficiales y conductividades eléctricas diferentes.

5 De manera adecuada, el polímero amorfo comprende un polímero de siloxano.

Preferentemente, el cuerpo compuesto comprende un compuesto polimérico PTC de acuerdo con la primera característica de la invención.

10 La lámina de ZPZ multi-estratificada puede estar en forma de red esencialmente continua. La lámina de ZPZ multi-estratificada también puede tener el tamaño y la forma adecuados para un dispositivo de acuerdo con la tercera característica de la invención.

15 Asimismo, la presente invención se refiere a una lámina de ZPZ multi-estratificada en la que el grosor del cuerpo compuesto puede ser inferior a 400 μm , preferentemente en el intervalo de 100-300 μm .

La lámina de ZPZ multi-estratificada tiene una capa intermedia que puede minimizar la resistencia al contacto.

20 La capa intermedia puede comprender un pre-tratamiento electroquímico, en la que el tratamiento electroquímico se lleva a cabo por medios electroquímicos.

El polímero amorfo puede ser un polímero de siloxano, al igual que para el compuesto y la lámina.

25 El cuerpo compuesto bidimensional comprende un compuesto polimérico PTC presente en una lámina de ZPZ multi-estratificada de la presente invención.

El dispositivo multi-estratificado puede comprender además electrodos conectados a las capas de electrodo para facilitar la conexión a una fuente de alimentación.

30 La resistividad por volumen del cuerpo compuesto en el elemento calefactor es preferentemente de un orden de magnitud que excede 0,1 $\text{M}\Omega\text{cm}$.

35 La invención se refiere además a un dispositivo multi-estratificado, en el que el grosor del cuerpo compuesto es menos de 400 μm , preferentemente en el intervalo de 100-300 μm .

El dispositivo multi-estratificado puede comprender además capas por fuera de las láminas de metal, tales como capas de polímero que tienen por objeto aislar eléctricamente y proteger las láminas de metal.

40 Además, el dispositivo multi-estratificado puede comprender una capa intermedia formada en la interfaz situada entre el cuerpo compuesto y cada una de las dos láminas de metal, comprendiendo la capa intermedia un pre-tratamiento electroquímico. Preferentemente, la capa intermedia deberá minimizar la resistencia al contacto entre el cuerpo compuesto y las láminas de metal. El pre-tratamiento se puede llevar a cabo por medios electroquímicos.

45 La lámina de ZPZ multi-estratificada que se utilice en el cuerpo compuesto puede estar en forma de una larga red, esencialmente continua, que se puede cortar en cualquier tamaño y forma antes de su uso.

50 El dispositivo multi-estratificado se puede utilizar como elemento calefactor, por ejemplo, en calefactores para chalecos para motos, contenedores de flete, aspas de rotor de turbina eólica, radiadores de tipo convección, anti-hielo del borde de ataque del ala de aviones, seguimiento de tuberías, retención de temperatura de fusible no rearmable, espejos de lavabo, asientos de inodoro, cajas isotérmicas para alimentos, cestas para mascotas, toalleros de cuarto de baño, espejos retrovisores de turismos y camiones, mantas de rescate y térmicas, paneles LCD de exterior, mástiles de radio, mesas de cirugía, filtros de máquina de respiración, implantes artificiales humanos, calzado laboral, asas de motosierra y encendedores, cabinas de amplificador y rectificador de infraestructura celular de exterior, anticongelante de tuberías del agua, baterías de ácido-plomo de vehículos de carretera o módulos – suelos calentados de confort. En este caso la temperatura de actuación del compuesto PTC puede ajustarse entre 25 y 170 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre 40 y 140 $^{\circ}\text{C}$.

60 La presente invención se refiere asimismo a un dispositivo multi-estratificado que es un calefactor de telesilla de esquí que tiene una temperatura de actuación comprendida entre 40 y 70 $^{\circ}\text{C}$, un calefactor de espejo retrovisor que tiene una temperatura de actuación de 40 a 70 $^{\circ}\text{C}$, un calefactor de bota de esquí que tiene una temperatura de actuación comprendida entre 40 y 70 $^{\circ}\text{C}$, un elemento calefactor de radiador con carga de líquido que tiene una temperatura de actuación comprendida entre 70 y 140 $^{\circ}\text{C}$ o un sensor de nivel de líquidos de contenedor de combustible que tiene una temperatura de actuación comprendida entre 40 $^{\circ}\text{C}$ y 70 $^{\circ}\text{C}$.

65 La presente invención se refiere asimismo a un dispositivo multi-estratificado en el que el voltaje aplicado es un voltaje de CC o CA en el intervalo de aproximadamente 3-240 V, preferentemente aproximadamente 4,8, 7,2, 12, 24,

48, 60, 120 o 240 V.

La invención se describe con mayor detalle en los siguientes ejemplos y en los dibujos adjuntos.

5 Las Figuras 1a y 1b muestran una lámina de ZPZ multi-estratificada aislada de acuerdo con la invención que se puede utilizar como calefactor de asiento. El elemento comprende dos láminas de cobre 1, 2 de 0,012 mm de grosor que se adhieren a una capa de un polímero PTC conductor 3 de 0,136 mm de grosor emparedado entre las láminas de cobre 1, 2. En la parte exterior de cada una de las láminas de cobre hay una capa de poliéster aislante 10, 11 de 0,075 mm de grosor. Hay dispuestas dos tiras de electrodos 4, 5 sobre las láminas de cobre 1, 2, respectivamente, formando avances terminales.

15 Las figuras 2a y 2b muestran diferentes modos de realización de las láminas de ZPZ multi-estratificadas de acuerdo con la presente invención para su uso en elementos calefactores. El tamaño y la forma de las dos láminas de ZPZ multi-estratificadas es esencialmente el mismo. La línea discontinua de la Figura 2a indica el perímetro exterior de la lámina de ZPZ multi-estratificada de la Figura 2a en los puntos en los que difiere de la lámina de ZPZ multi-estratificada de la Figura 2a. Por otra parte, la línea discontinua de la Figura 2b muestra el perímetro exterior de la lámina de ZPZ multi-estratificada de la Figura 2a en los puntos en los que difiere de la lámina de ZPZ multi-estratificada de la Figura 2b.

20 Las láminas de ZPZ multi-estratificadas comprenden ambas una capa metálica superior 1, una capa metálica inferior 2 y una capa de compuesto polimérico PTC intermedio 3. La lámina de ZPZ multi-estratificada de la Figura 2a tiene un avance terminal metálico superior 4 y un avance terminal inferior 5.

25 En lugar de los avances 4 y 5, la lámina de ZPZ multi-estratificada de la Figura 2b comprende un avance terminal metálico superior 8 y un avance terminal metálico inferior 9 unido a las partes extendidas 6, 7 de la capa metálica superior y la capa metálica inferior, respectivamente.

30 Los elementos calefactores este tipo de formas, geometrías y tamaños diferentes se pueden cortar fácilmente desde la lámina de ZPZ multi-estratificada de la invención. Asimismo, tal como se muestra en las Figuras 2a y 2b, los avances metálicos se pueden conectar indiscriminadamente en cualquier punto con las láminas metálicas superior e inferior.

35 La Figura 3 muestra una representación en diagrama de la relación entre la temperatura y la resistividad por volumen de un polímero de siloxano que contiene diferentes proporciones de partículas y cargas de negro de carbón. (A) es un polímero de siloxano que contiene solamente el polvo CTC descrito en los ejemplos que se exponen a continuación. (B) y (D) corresponden a los compuestos PTC descritos en el ejemplo 2 y el ejemplo 1 que se exponen a continuación, respectivamente. (C), (E) y (F) corresponden a otros modos de realización del compuesto PTC de la invención.

40 Ejemplos

En ambos ejemplos, se utilizaron los siguientes materiales:

45 PDMS - poldimetil siloxano,

CB MT – negro de carbón tamaño mediano, Polvo de acero inoxidable Thermax N-908 de Cancarb Ltd, Canadá;

CB FEF – negro de horno de extrusión rápida, Corax® N 555 de Degussa AG, Alemania;

50 Sílice - Aerosil® 200, sílice ahumada hidrófila y

agente de acoplamiento que es un homooligómero de vinil metoxisiloxano con un peso molecular de 500-2500 de Gelest, Inc.

55 El polvo de acero inoxidable Thermax N-908 tiene un área superficial reducida y una estructura reducida. Es inactivo en lo que se refiere a la química superficial y está relativamente libre de grupos funcionales orgánicas y por tanto, presenta una resistencia química y térmica muy alta. Consiste en gránulos blandos y uniformes que no se aglomeran. El diámetro de partícula medio es 240 nm. Se dispersa fácilmente en la matriz de polímero.

60 Corax® N 555, por otra parte es un negro de carbón semi-activo que tiene una estructura superior. Tiene una distribución del tamaño de partícula comprendida entre 40 y 48 nm, siendo el diámetro de partícula de la media aritmética de 46,5 nm. Las partículas forman grandes agregados fisibles a simple vista. El polvo tiene una alta conductividad específica inherente. Imparte una alta viscosidad a la matriz de polímero.

65

Ejemplo 1:

Se preparó el siguiente material del compuesto de polímero, basándose los porcentajes en el peso de la composición completa:

1. Polidimetil siloxano	46,5 %
2. Negro de carbón térmico mediano (polvo CTC)	41,2 %
3. Negro de carbón de horno de extrusión rápida (polvo PTC)	5,2 %
4. Sílice	7,2 %

Un 0,36 % en peso más del agente de acoplamiento en función del peso del polvo PTC. La sílice es una carga necesaria para estabilizar reológicamente la matriz y aumentar la distancia entre las partículas de carbón.

Se criban las fracciones de polvo, se añade el agente de acoplamiento líquido y se trata la mezcla por ultrasonido. Se combinan todos los componentes en un material rígido que se estratifica entre las láminas de cobre. Se calienta el estratificado tratado a aproximadamente 130 °C durante 24 horas, tras el cual se lleva a cabo el curado por irradiación con haces electrónicos en el material compuesto, a través de las láminas metálicas. La matriz de silicona obtenida está casi completamente reticulada para formar una sola molécula.

El material obtenido tiene una temperatura de actuación de aproximadamente 45°C.

Se conectó una estructura de lámina de ZPZ multi-estratificada de una capa de 0,136 mm de grosor de polímero conductor rodeada de dos láminas de cobre de un grosor de 0,012 mm a una fuente de alimentación que suministra un voltaje CC o CA de 48 V a través de dos tiras de electrodos sobre las láminas de cobre (véase la Figura 1 adjunta). Se enfrió la estructura estratificada a una temperatura de -22 °C antes de conectar la potencia. Se elevó la temperatura a +45 °C en 17 segundos. La temperatura de equilibrio máxima fue +65 °C.

La conexión y desconexión de la potencia en ciclos da las mismas temperaturas de actuación y equilibrio.

Ejemplo 2:

Se preparó el siguiente material del compuesto de polímero, basándose los porcentajes en el peso de la composición completa:

1. Polidimetil siloxano	43,2 %
2. Negro de carbón térmico mediano (polvo CTC)	50,0 %
3. Negro de carbón de horno de extrusión rápida (polvo PTC)	4,5 %
4. Sílice	2,4 %

Un 0,36 % más en peso del agente de acoplamiento en función del peso del polvo PTC.

Se preparó el compuesto PTC de la misma manera que en el ejemplo 1.

El cuerpo compuesto obtenido tenía una temperatura de actuación de aproximadamente 40 °C.

Se conectó una estructura de lámina de ZPZ multi-estratificada que contenía una capa de compuesto polimérico PTC de 0,074 mm de grosor presente entre las dos láminas de cobre de un grosor de 0,012 mm con una fuente de alimentación que suministraba un voltaje de CC o CA de 12 V a través de dos tiras de electrodo sobre las láminas de cobre. Se enfrió la estructura estratificada a una temperatura de -15°C antes de conectar la potencia. Se elevó la temperatura a 5°C en 30 segundos. La temperatura de equilibrio máxima fue 35°C.

La temperatura de actuación y la temperatura de equilibrio máxima se pueden ajustar cambiando 1) las proporciones del polvo de PTC y polvo CTC, 2) la proporción de sílice, 3) la proporción del agente de acoplamiento, 4) la dosis de irradiación y 5) la temperatura de irradiación.

El compuesto PTC de la invención es un tipo de compuesto PTC completamente nuevo. Los materiales PTC poliméricos anteriores se basan en polímeros cristalinos o una mezcla de polímeros cristalinos y polímeros elastoméricos que contienen partículas conductoras eléctricamente de tipo PTC. La repentina subida de la resistencia se consigue gracias a la expansión térmica de la matriz de polímero seguido de un cambio de fase en el punto de fusión. En este punto, se interrumpen los caminos conductores a través del polímero por el movimiento de las partículas en el fundido y por la descomposición de los aglomerados de partículas. A medida que se enfría por debajo del punto de fusión, no se restauran todos los caminos conductores.

En cambio, el compuesto polimérico PTC de la presente invención comprende una pequeña proporción de 1) pequeñas partículas conductoras (polvo PTC) que forman grandes agrupaciones y aglomerados y que tienen una alta conductividad, y una gran proporción de 2) partículas conductoras grandes (polvo CTC) que no forma

agrupaciones y que tiene una conductividad relativamente baja. El polvo CTC así como la carga de sílice son importantes para ajustar las propiedades reológicas del compuesto polimérico PTC.

5 Cuando se calienta el material, no sufre ningún cambio de fase. Se consigue una reducida expansión. Sin embargo, el cambio importante en la conductividad se consigue aumentando la movilidad de las partículas conductoras cuando se calientan. Gracias a la baja conductividad específica inherente del polvo de CTC, este polvo proporciona una base de resistencia con una baja conductividad, aunque está presente en grandes cantidades en el polímero. Esta conductividad disminuye lentamente tal como se muestra con la línea recta (A) en el diagrama de la Figura 3.

10 El polvo PTC por otra parte, proporciona conductividad por medio de la alta conductividad específica inherente de las partículas que a través de las grandes agrupaciones forman caminos conductores a través del polímero. Las agrupaciones requieren una considerable energía antes de pasar a ser móviles. No obstante, cuando pasan a ser móviles finalmente, interrumpen de forma rápida los caminos conductores y la conductividad que queda es la conductividad básica en lento descenso formada por el polvo CTC. Finalmente, desaparece a una temperatura más
15 alta, la temperatura de equilibrio.

Cuando la matriz de polímero no experimenta ningún cambio de fase, una vuelta a las temperaturas más bajas restaura rápidamente la conductividad original.

20 La temperatura de actuación y la temperatura máxima del compuesto PTC puede ajustarse cambiando las proporciones del polvo PTC y el polvo CTC, dando generalmente una proporción más alta de polvo PTC una temperatura de actuación superior. Asimismo, el tratamiento superficial los aglomerados de PTC puede influir en la temperatura de actuación. Una unión más fuerte del polvo de PTC con la matriz elastomérica mediante el uso de
25 una mayor cantidad de agente de acoplamiento puede aumentar también la temperatura de actuación. No obstante, demasiado polvo PTC y agente de acoplamiento pueden tener como resultado la pérdida de las características PTC.

Si el dispositivo multi-estratificado de la invención, como por ejemplo un calefactor de asiento, se dañara en el uso por cortocircuito de las capas de metal, un agujero atravesará el calefactor por el quemado. Sin embargo, los bordes de las láminas de metal en torno al agujero se fundirán de manera que los bordes de metal se retraigan desde el
30 orificio y las capas de metal dejarán de hacer contacto entre sí. El calefactor recuperará su función, salvo en la parte dañada, ya que la corriente eléctrica pasará en dirección z entre las capas de metal. En los asientos calefactores de la técnica anterior, en los que la corriente eléctrica es conducida por hilos de metal o a través de capas impresas en la parte superior del polímero conductor, un daño así interrumpiría la corriente eléctrica permanentemente y haría
35 que el calefactor quedara fuera de servicio.

Se ha descrito la invención haciendo referencia a ejemplos concretos. No se pretende que dichos ejemplos limiten el alcance de la invención. Dicho alcance queda definido únicamente con las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto polimérico de PTC (coeficiente positivo de temperatura) (3) que comprende una matriz eléctricamente aislante que consiste esencialmente en un polímero de siloxano amorfo y unas primeras y segundas partículas eléctricamente conductoras dispersadas en ella que tienen energías superficiales y conductividades eléctricas diferentes, en virtud de las cuales el compuesto polimérico de PTC se convierte en un cuerpo compuesto conductor, en el que el compuesto tiene una temperatura de actuación comprendida entre 25 y 170 °C, y en el que:
- las primeras y segundas partículas eléctricamente conductoras comprenden negros de carbón que tienen energías superficiales y morfologías estructurales diferentes;
 - las primeras partículas eléctricamente conductoras comprenden negro de carbón térmico y las segundas partículas eléctricamente conductoras comprenden negro de carbón de horno;
 - el compuesto polimérico de PTC comprende una carga de sílice ahumada; y
 - el compuesto polimérico de PTC comprende 3,6-11 % en peso del negro de carbón de horno, 35-55 % en peso del negro de carbón térmico, 2-13 % en peso de la carga de sílice ahumada y entre 35 y 48 % en peso del polímero elastomérico de siloxano.
2. Un compuesto polimérico de PTC de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende 0,36-5,76 % en peso de agente de acoplamiento, en función del peso del negro de carbón de horno.
3. Un compuesto polimérico de PTC de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el agente de acoplamiento es un oligómero de siloxano lineal que tiene un peso molecular medio de 500-2500.
4. Un compuesto polimérico de PTC de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el negro de carbón térmico tiene un tamaño de partícula medio de al menos 200 nm, preferentemente en el intervalo de 200-580 nm, normalmente de aproximadamente 240 nm.
5. Un compuesto polimérico de PTC de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el negro de carbón térmico tiene un área superficial específica determinada por absorción de nitrógeno de aproximadamente 10 m²/g.
6. Un compuesto polimérico de PTC de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el negro de carbón de horno tiene una distribución del tamaño de partícula dentro del intervalo de 20-100 nm, preferentemente dentro del intervalo de 40-60 nm y normalmente dentro del intervalo de 40-48 nm.
7. Un compuesto polimérico de PTC de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el negro de carbón de horno tiene un área superficial específica determinada por absorción de nitrógeno de 30-90 m²/g, preferentemente de aproximadamente 40 m²/g.
8. Un compuesto polimérico de PTC de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que tiene una temperatura de actuación comprendida entre 40 y 140 °C.
9. Una lámina de ZPZ (coeficiente de temperatura cero-positivo-cero) multi-estratificada que comprende un cuerpo compuesto (3) presente entre láminas metálicas primera (1) y segunda (2) esencialmente planas, en la que el cuerpo compuesto es el compuesto polimérico de PTC de cualquiera de las reivindicaciones 1-8 que forma la red conductora que se extiende desde la primera lámina de metal a la segunda lámina de metal.
10. Una lámina de ZPZ multi-estratificada de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la resistividad por volumen del cuerpo compuesto está en un orden de magnitud por encima de 0,1 MΩcm.
11. Una lámina de ZPZ multi-estratificada de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, que comprende otras capas por fuera de las láminas metálicas, tales como capas de polímero con el objeto de aislar eléctricamente y proteger las láminas metálicas.
12. Un calefactor que comprende el dispositivo multi-estratificado de cualquiera de las reivindicaciones 9-11 como elemento calefactor.

Fig.1a

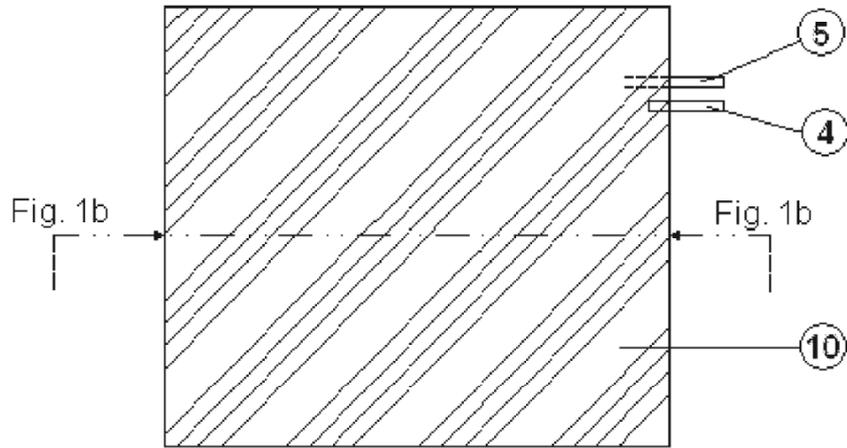


Fig.1b

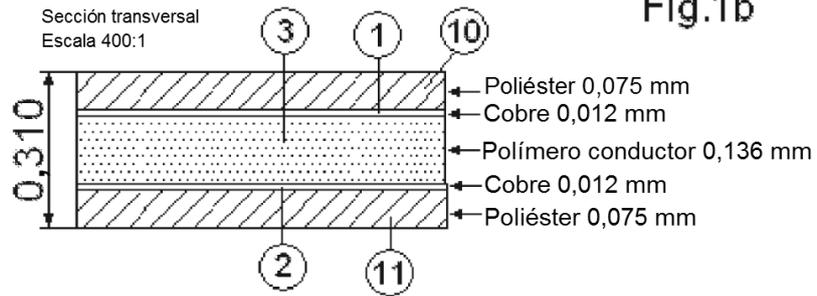


Fig. 2a

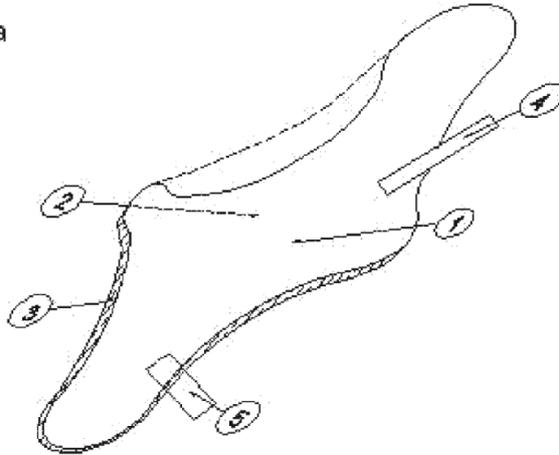
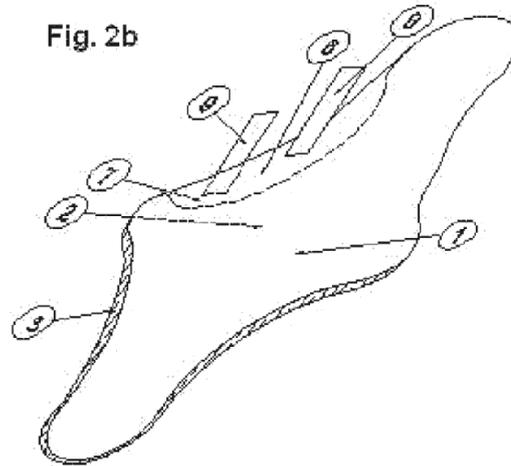


Fig. 2b



Resistividad por volumen [Ωcm]

Fig.3

