

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 223**

51 Int. Cl.:

H01C 7/02 (2006.01)

H01C 17/065 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2010 PCT/EP2010/066164**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2011 WO11069742**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10771726 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2510526**

54 Título: **Resistor PTC**

30 Prioridad:

08.12.2009 EP 09178371

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

28.11.2017

73 Titular/es:

**NANOCYL S.A. (50.0%)
Rue de l'Essor 4
5060 Sambreville, BE y
UNIVERSITÉ DE BRETAGNE SUD (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LUIZI, FREDERIC;
MEZZO, LUCA;
FELLER, JEAN-FRANÇOIS y
CASTRO, MICKAËL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 644 223 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

Resistor PTC

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un resistor PTC a base de fibras poliméricas.

Antecedentes

10 Las resistores con coeficiente de temperatura positivo (PTC, *Positive Temperature Coefficient*) (termistores) son resistores térmicamente sensibles que muestran un aumento agudo en la resistencia a una temperatura específica. Dicha temperatura específica se denomina habitualmente temperatura de conmutación o temperatura de transición PTC.

15 El cambio en la resistencia de un resistor PTC puede provocarse o bien mediante un cambio en la temperatura ambiental o bien internamente mediante autocalentamiento que resulta de la corriente que fluye a través del dispositivo. Los materiales PTC se usan en ocasiones para elaborar elementos de calentamiento. Tales elementos actúan como sus propios termostatos, desactivando la corriente cuando alcanzan su temperatura máxima.

20 Los materiales PTC usados comúnmente incluyen polietileno de alta densidad (HDPE) cargado con una cantidad de grafito controlada cuidadosamente, de modo que el aumento de volumen a la temperatura de fusión hace que las partículas conductoras rompan el contacto e interrumpan la corriente.

25 Habitualmente es necesario encapsular tales dispositivos en un material de alta temperatura de fusión con el fin de mantener su integridad a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del HDPE (125°C).

Una limitación de los materiales PTC a base de HDPE es que las temperaturas de conmutación está limitada al intervalo de temperatura de fusión disponible para ese material.

30 Otra estrategia para mejorar la estabilidad térmica de tales dispositivos consiste en la reticulación de la composición polimérica. Una estrategia de este tipo se da a conocer, por ejemplo, en el documento WO01/64785. Una reticulación de este tipo puede obtenerse o bien añadiendo un agente de reticulación químico a la composición polimérica o bien mediante métodos físicos tales como irradiación. Una reticulación de este tipo es habitualmente difícil de implementar en procedimientos industriales debido a los elevados costes de la instalación de irradiación o a la dificultad para controlar la reticulación química (reticulación demasiado temprana en el procedimiento o formación insuficiente de puentes).

40 Además, la forma habitual de tales dispositivos PTC es una composición polimérica plana encapsulada entre dos electrodos conductores. Tal geometría impide la inclusión de tales dispositivos en un tejido o un material textil.

45 El documento WO 2008/064215 A2 da a conocer una composición polimérica eléctricamente conductora que incluye un polímero orgánico; y una primera carga que incluye al menos una carga cerámica, al menos una carga metálica, o una combinación que incluye al menos una de las cargas anteriores, en la que una temperatura de disparo de la composición no cambia en una cantidad de más de o igual a + 10°C cuando la composición cambia cíclicamente 100 veces entre la temperatura ambiente y la temperatura de disparo.

Objetivos de la invención

50 La presente invención pretende proporcionar un resistor PTC a base de fibras poliméricas que supere los inconvenientes de la técnica anterior.

Más particularmente, la presente invención pretende proporcionar un resistor PTC a base de fibras poliméricas compacto y autoportante.

55 La presente invención también pretende proporcionar un resistor PTC adecuado para su uso en un tejido o un material textil.

Sumario de la invención

60 La presente invención se refiere a un resistor PTC a base de fibras poliméricas que comprende fibras poliméricas, comprendiendo dichas fibras poliméricas una combinación de fases de polímero co-continuas, comprendiendo dicha combinación una primera y una segunda fase de polímero continua, en las que la primera fase de polímero consiste en un primer polímero que tiene nanotubos de carbono dispersados en el mismo a una concentración por encima del umbral de percolación, presentando dicha primera fase de polímero una temperatura de reblandecimiento menor que la temperatura de reblandecimiento de la segunda fase de polímero.

Según realizaciones particulares preferidas, la invención da a conocer además al menos una o una combinación adecuada de las siguientes características:

- 5 - dicho primer polímero se selecciona del grupo que consiste en policaprolactona, poli(óxido de etileno) y biopolíéster;
- dicha segunda fase de polímero se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(ácido láctico) y poliamida;
- 10 - la primera fase de polímero representa más del 40% en peso de la fibra;
- los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de paredes múltiples, que tienen preferiblemente un diámetro comprendido entre 5 y 20 nm;
- 15 - la temperatura de transición PTC está comprendida entre 30 y 60°C;
- la primera y la segunda fase de polímero son polímeros biodegradables según la norma ASTM 13432 o la norma ASTM 52001.

20 Otro aspecto de la invención se refiere a un material textil que comprende un resistor PTC según la invención.

Breve descripción de los dibujos

25 La Figura 1 representa el procedimiento de hilatura para la producción de las fibras de la presente invención.

La Figura 2 representa un análisis de SEM de una sección transversal de una combinación de PP/PCL 50/50 con un 3% de CNT dispersados en la fase de PCL.

30 La Figura 3 representa un gráfico de la relación de continuidad de PCL+CNT en una matriz de PP o PA medida mediante la extracción selectiva de PCL+CNT usando ácido acético.

La Figura 4 representa la conductividad eléctrica en función de la fracción de peso de PCL tanto en PA12 como en PP.

35 La Figura 5 representa imágenes de SEM de las combinaciones de PA12/PCL al 50/50 en peso, con un 3% de CNT en la fase de PCL, tras la extracción de la fase de PCL.

40 La Figura 6 representa la variación de la resistencia en función de la temperatura de dos fibras de la muestra 9: biopolíéster (BPR)/PP.

La Figura 7 representa la variación de la resistencia en función de la temperatura de dos fibras de la muestra 10 BPR/PE.

45 La Figura 8 representa la variación de la resistencia en función de la temperatura de las fibras de las muestras 3 y 4 (PCL/PP).

La Figura 9 representa la variación de la resistencia en función de la temperatura de las fibras de las muestras 7, 8 y 9 (BPR/PLA).

50 La Figura 10 representa la variación de la resistencia en función de la temperatura de las fibras de las muestras 10 (PEO/PP).

55 La Figura 11 representa la variación de la resistencia en función de la temperatura de las fibras de la muestra 11 (PEO/PA12).

Descripción detallada de la invención

60 La presente invención se refiere a un resistor PTC a base de fibras poliméricas. El resistor PTC a base de fibras poliméricas comprende una combinación de al menos dos fases de polímero co-continuas. Por combinación de fases co-continuas quiere decirse una combinación de fases que comprende dos fases continuas.

65 La primera fase de polímero comprende una carga conductora, que son nanotubos de carbono. Dicha primera fase de polímero tiene una temperatura de reblandecimiento próxima a la temperatura de transición PTC objetivo. La concentración de la carga conductora por debajo de la temperatura de transición PTC en la primera fase está por encima del umbral de percolación, de modo que la primera fase de polímero es conductora.

La expresión “temperatura de reblandecimiento” debe entenderse como la temperatura a la que la fase de polímero se vuelve líquida. Esta transición corresponde o bien a la temperatura de transición vítrea para materiales vítreos o bien a la temperatura de fusión para materiales semicristalinos.

5 El umbral de percolación es la concentración de carga mínima a la que se forma un camino eléctricamente conductor continuo en el material compuesto. Dicho umbral se caracteriza por un aumento agudo de la conductividad de la combinación con una concentración de carga creciente. Habitualmente, en materiales compuestos poliméricos conductores, se considera que este umbral es la concentración de la carga que induce una resistividad de menos de 10^6 ohm.cm.

15 A temperaturas superiores a la temperatura de transición PTC, la primera fase de polímero está por encima de su temperatura de reblandecimiento, y por tanto, las propiedades mecánicas de la primera fase de polímero disminuyen enormemente. Por ese motivo, es necesario un material de soporte para mantener la integridad mecánica de la fibra. Este material de soporte está formado por la segunda fase de polímero. La segunda fase de polímero se selecciona para mantener la integridad física de la fibra a la temperatura máxima de uso, por encima de la temperatura de transición PTC. Por tanto, la temperatura de reblandecimiento de la segunda fase de polímero se elige siempre para ser superior a la temperatura de reblandecimiento de la primera fase de polímero.

20 Las fibras se producen en un procedimiento de hilatura, tal como se muestra en la fig. 1. El uso de fibras conlleva varias ventajas: la relación superficie-volumen puede optimizarse usando varias fibras en haces, optimizando las superficies de intercambio térmico, las fibras pueden incluirse en un tejido inteligente, pueden conformarse fácilmente en diversas formas geométricas, etc.

25 La compatibilidad de la combinación de polímeros tiene un impacto sobre la hilabilidad de los sistemas bifásicos. Más particularmente, la adhesión entre ambas fases mejora la hilabilidad de la combinación. La adhesión puede conseguirse o bien mediante la selección de pares de polímeros que se adhieren intrínsecamente o bien mediante la adición de un compatibilizador en una de las fases de polímero. Ejemplos de compatibilizadores son poliolefinas injertadas con anhídrido maleico, ionómeros, copolímeros de bloque que comprenden un bloque de cada fase, etc. La cohesión también tiene un impacto sobre la morfología de la combinación.

30 Para permitir la co-continuidad de fases, la relación de viscosidades entre las dos fases del sistema bifásico debe ser preferiblemente próxima a 1. Los otros parámetros que determinan la co-continuidad son la naturaleza de los polímeros (viscosidades, tensión interfacial y la relación de estas viscosidades), sus fracciones de volumen y las condiciones de procesamiento.

35 Los biopolímeros son polímeros producidos por organismos vivos o que se originan de fuentes vivas. Algunos biopolímeros son biodegradables. Un ejemplo de un poliéster biodegradable es poli(ácido láctico) (PLA). Dentro de los biopolímeros, los biopoliésteres pueden producirse mediante una amplia variedad de bacterias como materiales de reserva intracelular. Esos biopoliésteres están recibiendo una atención creciente para posibles aplicaciones como polímeros biodegradables, procesables en estado fundido, que pueden producirse a partir de recursos renovables. Dentro los biopoliésteres, el polihidroxialcanoato lineal representa la familia de polímeros usados más comúnmente. La forma de poli-3-hidroxibutirato (P3HB) de PHB es probablemente el tipo más común de polihidroxialcanoato, pero muchos otros polímeros de esta clase se producen mediante una variedad de organismos: estos incluyen poli-4-hidroxibutirato (P4HB), polihidroxivalerato (PHV), polihidroxihexanoato (PHH), polihidroxioctanoato (PHO) y sus copolímeros.

50 Los elementos de esta familia de biopolímeros termoplásticos pueden mostrar una variación en sus propiedades de material de plásticos frágiles rígidos a plásticos flexibles con buenas propiedades de impacto a elastómeros tenaces y resistentes, dependiendo del tamaño del grupo alquilo colgante, R, y la composición del polímero. Esta variabilidad en las propiedades de material permite seleccionar de manera precisa la temperatura de transición para una aplicación dada, de poliésteres alifáticos de baja temperatura de fusión, tales como los descritos a continuación en el presente documento, a poliésteres de alta temperatura de fusión.

55 Ejemplos

Los ejemplos presentados se refieren a combinaciones que comprenden:

- 60 - poli(ϵ -caprolactona)(PCL), poli(óxido de etileno) (PEO) y BPR como primera fase de polímero;
- polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(ácido láctico) (PLA) y poliamida 12 (PA12) como segunda fase de polímero;
- 65 - nanotubos de carbono (CNT).

PCL, concretamente CAPA 6800 de Solvay, es un polímero biodegradable con una temperatura de fusión relativamente baja de aproximadamente 60°C. El poli(óxido de etileno) se proporcionó por Sima Aldrich, el nombre de calidad era PEO 181986, que tiene una temperatura de fusión de 65°C. BPR es un biopolíéster sintetizado a partir de aceite vegetal, tal como se describe por F. Laffêche *et al.* en "Novel aliphatic polyesters based on oleic diacid D18:1, synthesis, epoxidation, cross-linking and biodegradation", presentado por JAOC (2009). Este polímero tiene una temperatura de fusión de aproximadamente 35°C.

Se eligió un PP del tipo H777-25R de DOW (Tm~165-170°C). El PE es un polietileno de baja densidad LDPE Lacqtene® 1200 MN de Arkema (Tm~110°C). PLA es un poli(ácido L-láctico) L9000 de Biomer (Tm~178°C). PA12 era Grilamid L16E de EMS-Chemie. Estos PP, PE, PLA y PA12 son tipos de hilatura y deben conducir a una buena hilabilidad de las combinaciones.

Se prepararon materiales compuestos de estos polímeros con diversos contenidos en peso de nanotubos de carbono (CNT) de Nanocyl con diversas fracciones de peso. Los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de paredes múltiples con un diámetro de entre 5 y 20 nm, preferiblemente de entre 6 y 15 nm y con un área superficial específica de entre 100 m²/g y 600 m²/g, preferiblemente de entre 100 m²/g y 400 m²/g.

La producción de las fibras se llevó a cabo en un procedimiento de dos etapas. En una primera etapa, los nanotubos de carbono se dispersaron en el primer polímero en una extrusora de combinación de doble husillo. Los productos extruidos obtenidos se granularon y se combinaron en seco con el segundo polímero.

La combinación seca obtenida se alimentó entonces a la tolva de una extrusora de husillo único, alimentando una boquilla de hilatura tal como se representa en la figura 1. Las temperaturas en las diversas zonas correspondientes a la figura 1 se resumen en la tabla 1. Las temperaturas se fijaron para una segunda fase de polímero dada.

Primer polímero	A	B	C	D	E	F	G
PP	180	190	200	210	230	230	230
PE	160	180	190	200	210	210	210
PLA	160	180	190	200	210	210	210
PA12	180	185	190	195	200	200	200

Tabla 1 Temperaturas en °C en las diversas zonas de extrusión correspondientes a la figura 1

La composición del material PTC preparado para experimentos adicionales se detalla en la tabla 2.

	Combinación de polímeros	Fracción de peso de la primera fase de polímero	Fracciones de peso de CNT en la primera fase de polímero
Muestra 1	PCL/PP	20/80	3
Muestra 2	PCL/PP	30/70	3
Muestra 3	PCL/PP	40/60	3
Muestra 4	PCL/PP	50/50	3
Muestra 5	BPR/PP	50/50	2
Muestra 6	BPR/PE	50/50	2
Muestra 7	BPR/PLA	50/50	3
Muestra 8	BPR/PLA	50/50	4
Muestra 9	BPR/PLA	40/60	4
Muestra 10	PEO/PP	50/50	3
Muestra 11	PEO/PA12	50/50	3

Tabla 2: Composiciones de PTC usadas en experimentos de co-continuidad y conductividad.

Se usó una máquina de hilatura en estado fundido (Spinboy I fabricada por Busschaert Engineering) para obtener los hilos multifilamento. Los hilos multifilamento se cubren con un acabado de hilatura, se enrollan en dos rodillos calentados con velocidades variables (S1 y S2) para regular la relación de estiramiento. El estiramiento teórico de hilos multifilamento viene dado por la relación DR = S2/S1. Durante la hilatura de la fibra, el polímero fundido que contiene nanotubos se fuerza a través de un cabezal de boquilla de un diámetro de 400 µm o 1,2 mm dependiendo del polímero y a través de una serie de filtros. Se optimizaron varios parámetros durante el procedimiento para obtener combinaciones hilables. Estos parámetros eran principalmente la temperatura de las zonas de calentamiento, la velocidad de bombeo en volumen y la velocidad del rodillo.

Determinación de la continuidad de fase de PCL mediante la extracción selectiva

Se realizó un estudio prolongado de la co-continuidad de las combinaciones de PP/PCL y de PA12/PCL. La extracción selectiva de una fase proporciona una buena estimación de la co-continuidad de una mezcla. Esto se consiguió mediante la disolución de PCL en ácido acético, no teniendo este disolvente ningún efecto sobre PA12 y PP. Si la mezcla tiene una estructura nodular, las inclusiones de PCL no se verán afectadas por el disolvente y no se disolverán. Entonces se deduce el porcentaje de la continuidad de fase de PCL en mediciones de pérdida de peso.

5 Para eliminar la fase de polímero de PCL soluble, se sumergieron las fibras de cada combinación en ácido acético durante 2 días a temperatura ambiente. Las hebras extraídas se aclararon entonces en ácido acético y se secaron a 50°C para eliminar el ácido acético. Tras repetir el proceso de extracción varias veces, la muestra experimentó una conversión de peso hacia un valor constante.

10 La continuidad de fase se calculó usando la relación de la parte de polímero de PCL soluble con respecto a la concentración de PCL inicial en la combinación, siendo la parte de PCL que puede disolverse la diferencia de peso de la muestra antes y después de la extracción.

La parte de PCL en la combinación se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de continuidad de la PCL} = ((\text{peso de PCL inicial} - \text{peso de PCL final}) / \text{peso de PCL inicial}) * 100\%$$

15 Los resultados se representan en la figura 3. Esta figura muestra que la continuidad de la PCL se alcanza aproximadamente con el 40% de PCL en PA12 y el 30% de PCL en PP.

Medición de PTC.

20 Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica con un multímetro Keithley 2000 a temperaturas variables. La resistencia de la fibra se midió cada 10 s. Entonces se definió la amplitud relativa como $(R - R_0) / R_0$, en la que R_0 es la resistencia inicial del material compuesto (es decir resistencia a 20°C).

25 Las amplitudes relativas obtenidas con las diferentes muestras se representan en la figuras 6 a 11.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas que comprende fibras poliméricas, comprendiendo dichas fibras poliméricas una combinación de fases de polímero co-continuas, comprendiendo dicha combinación una primera y una segunda fase de polímero continua, en el que la primera fase de polímero consiste en un primer polímero que tiene nanotubos de carbono dispersados en el mismo a una concentración por encima del umbral de percolación, presentando dicha primera fase de polímero una temperatura de reblandecimiento menor que la temperatura de reblandecimiento de la segunda fase de polímero.
- 10 2.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas según la reivindicación 1, en el que dicho primer polímero se selecciona del grupo que consiste en policaprolactona, poli(óxido de etileno) y biopolíéster.
- 15 3.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha segunda fase de polímero se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, poli(ácido láctico) y poliamida.
- 20 4.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera fase de polímero representa más del 40% en peso de la fibra.
- 25 5.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de paredes múltiples.
- 6.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas según la reivindicación 5, en el que dichos nanotubos de carbono de paredes múltiples tienen un diámetro comprendido entre 5 y 20 nm.
- 30 7.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de transición PTC está comprendida entre 30 y 60°C.
- 35 8.- Resistor PTC a base de fibras poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera y la segunda fase de polímero son polímeros biodegradables según la norma ASTM 13432 o la norma ASTM 52001.
- 9.- Un material textil que comprende un resistor PTC a base de fibras poliméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

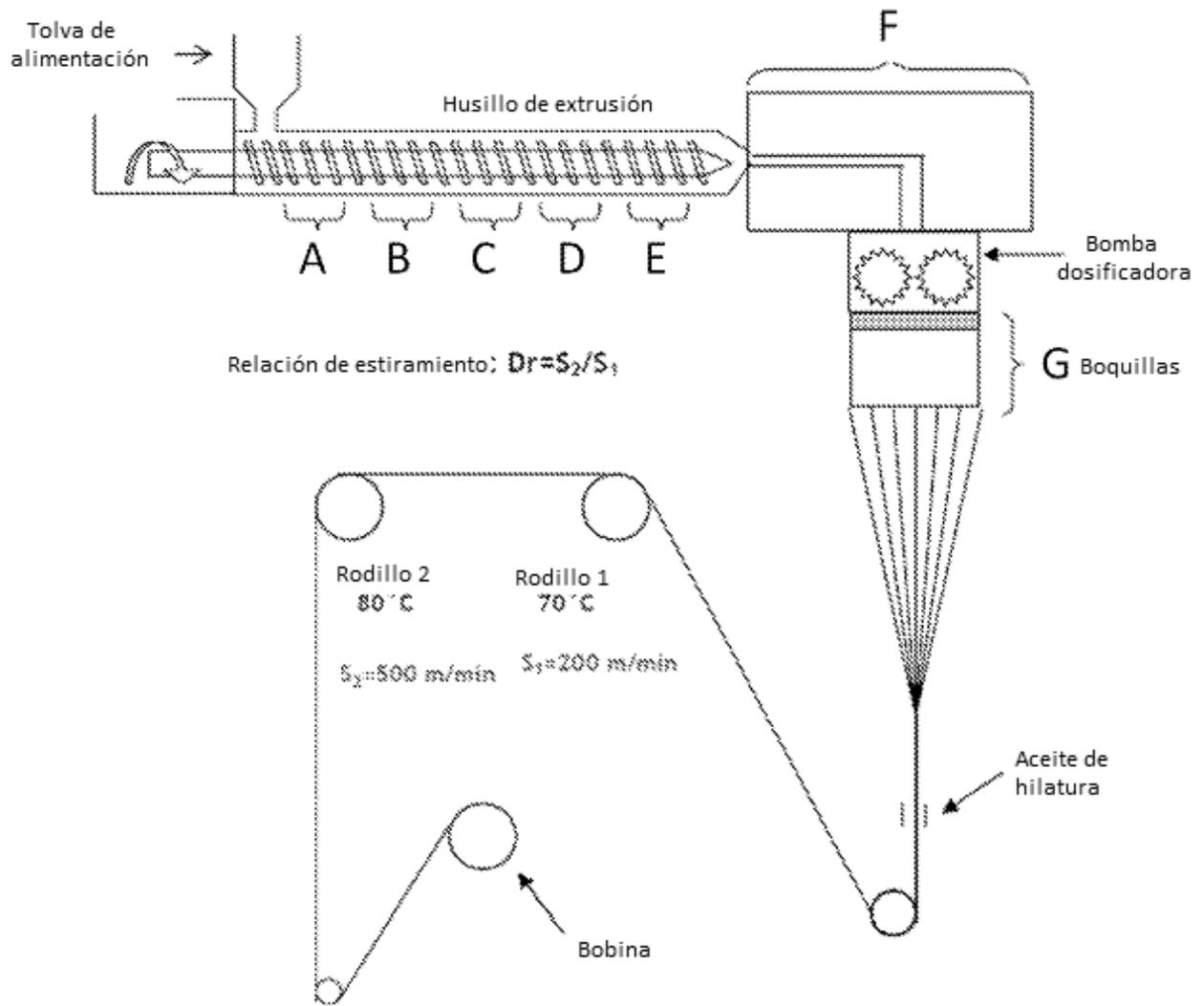


Figura 1

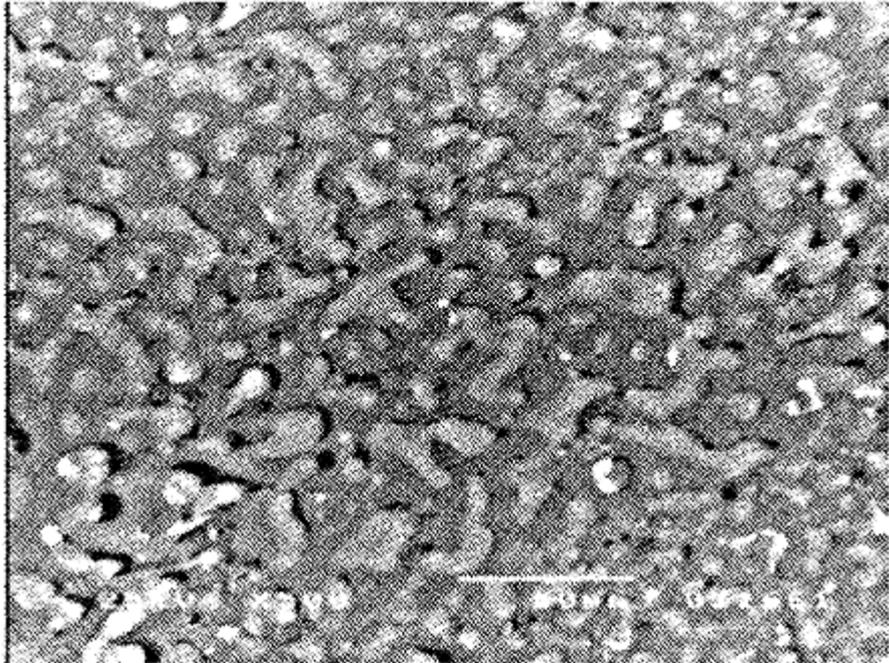


Figura 2

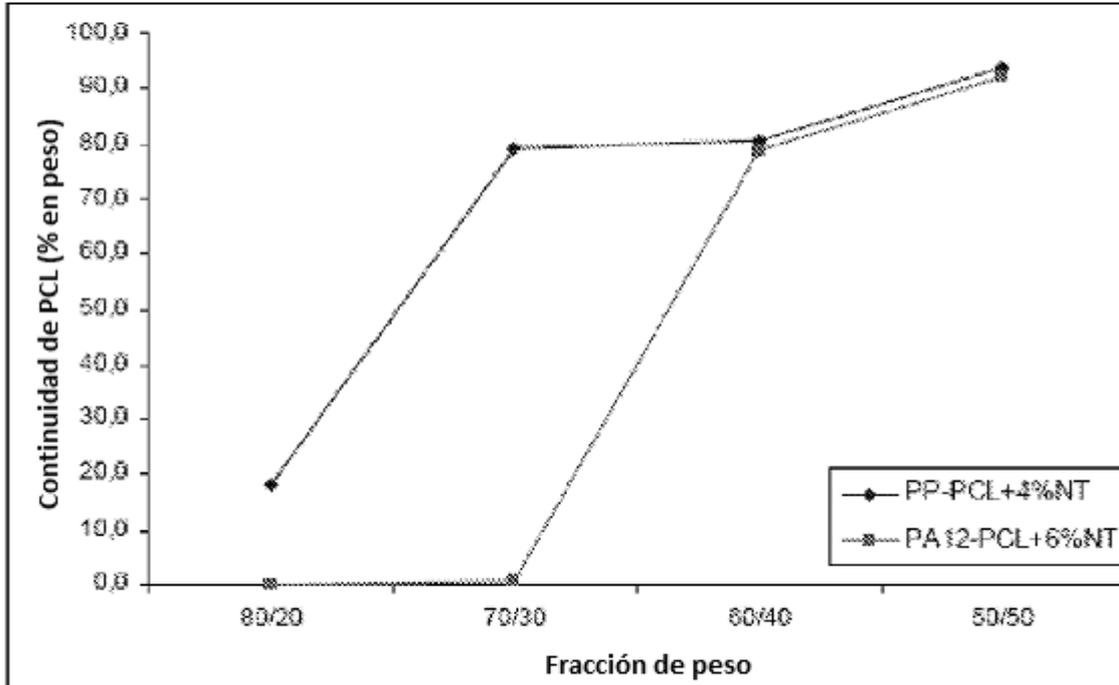


Figura 3

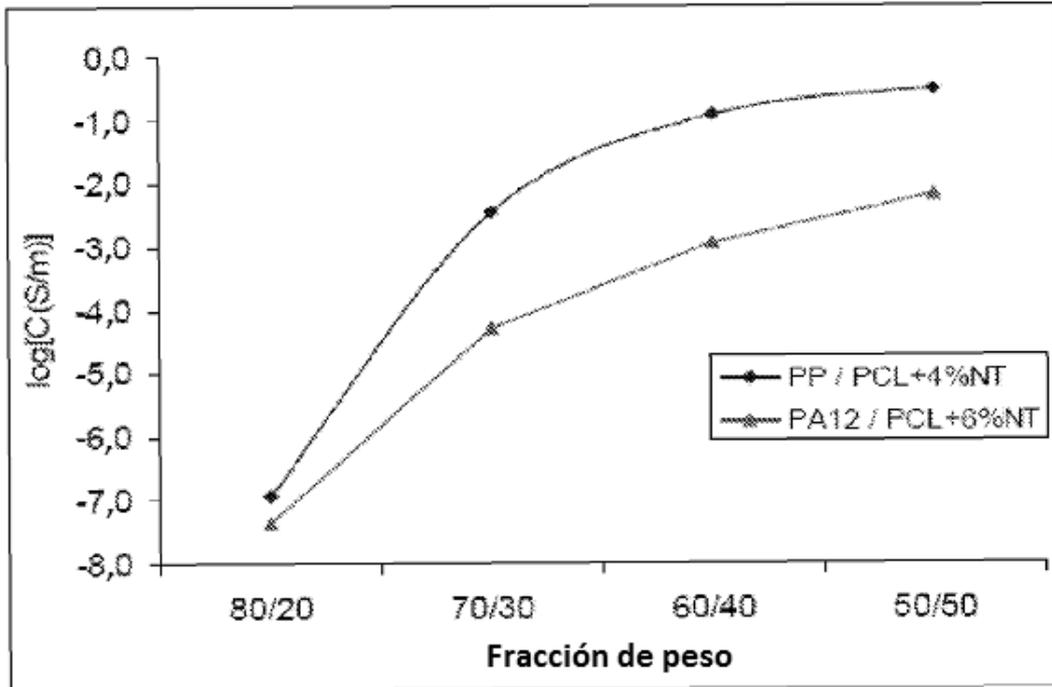


Figura 4

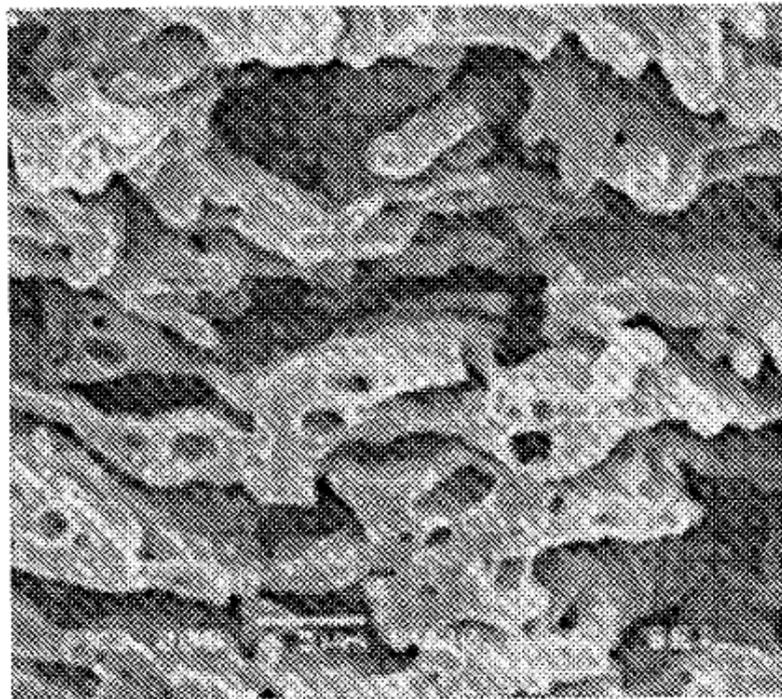


Figura 5

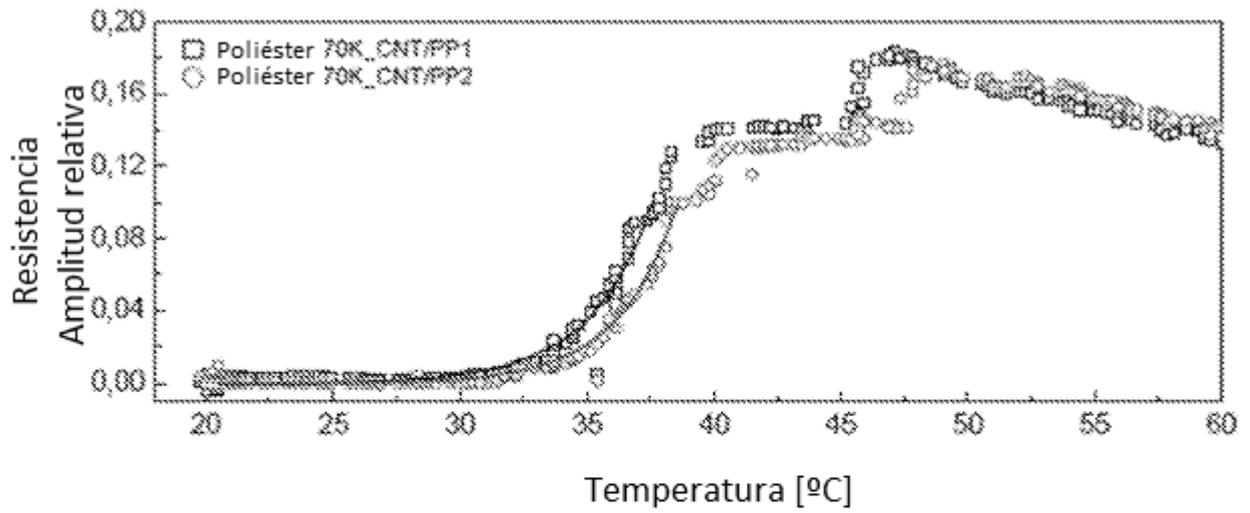


Figura 6

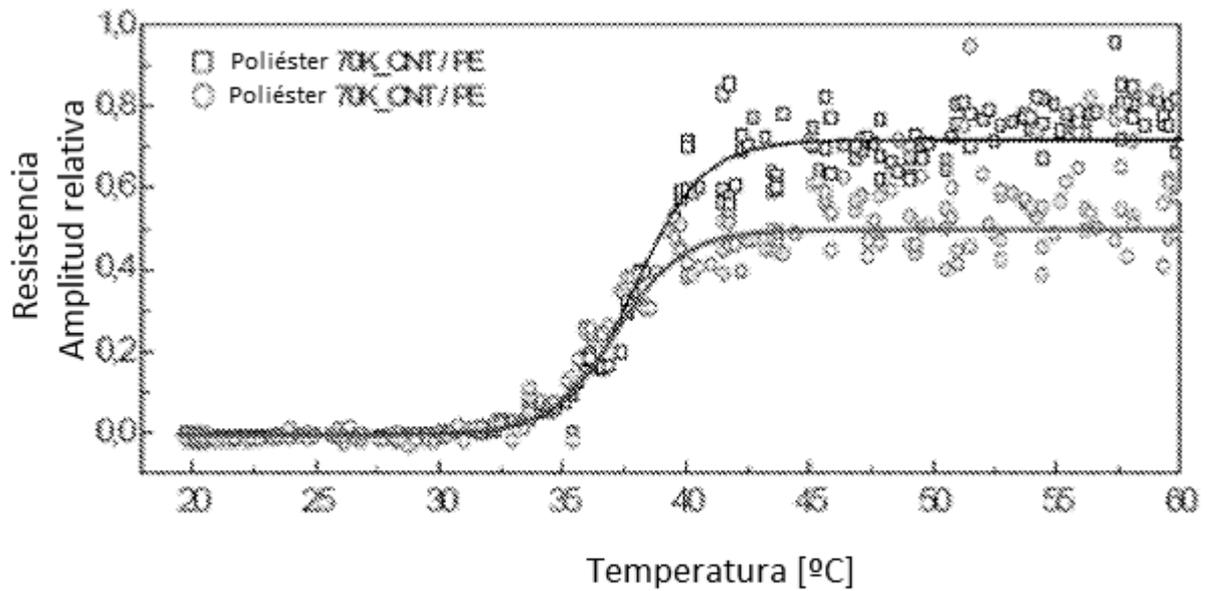


Figura 7

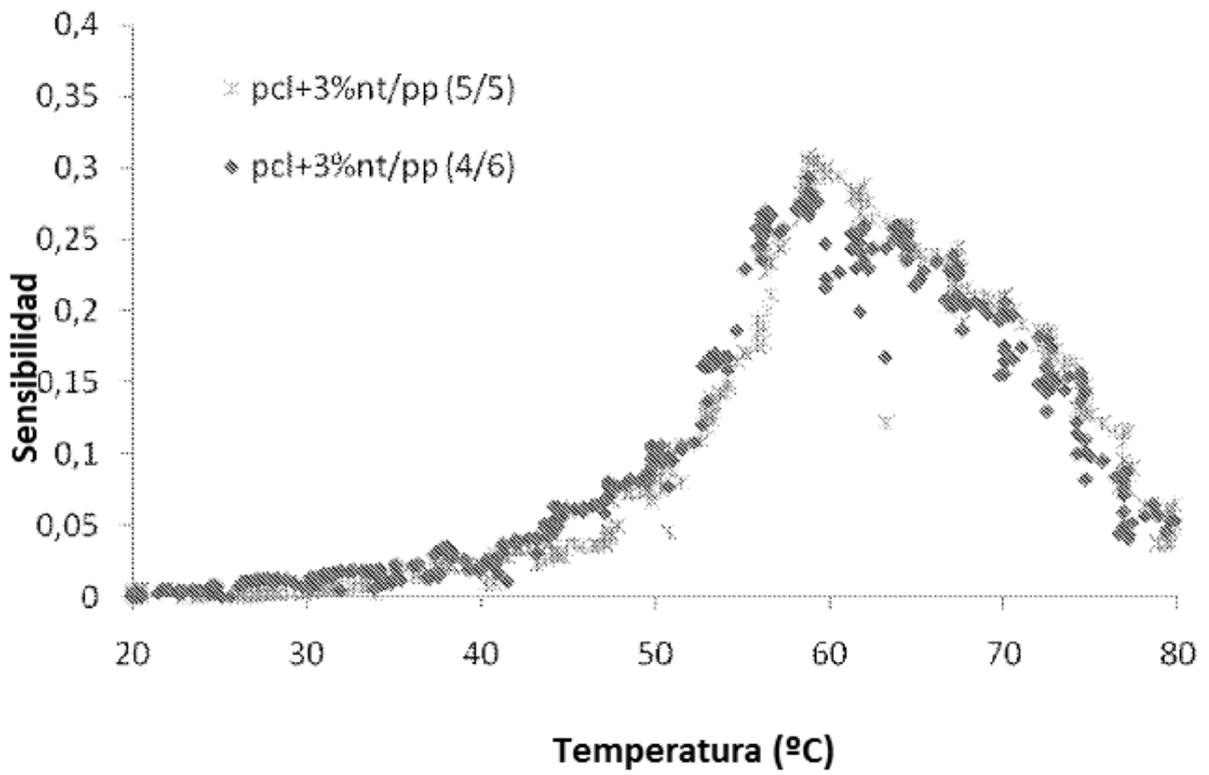


Figura 8

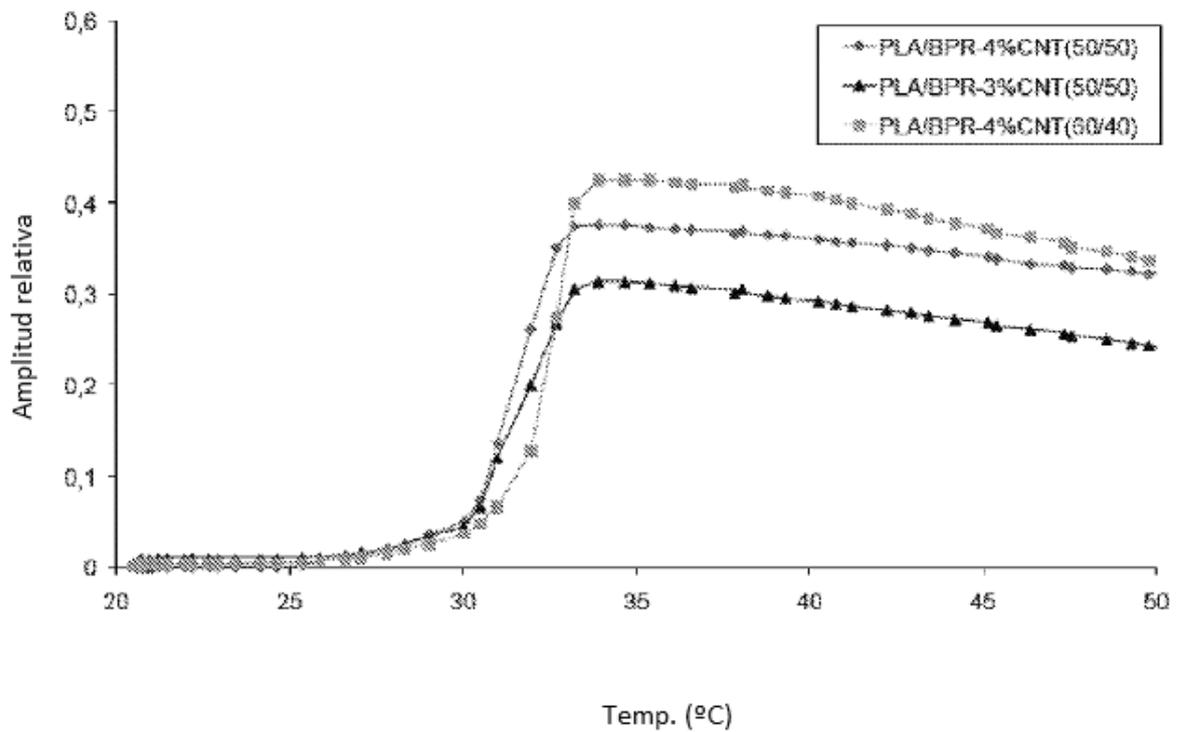


Figura 9

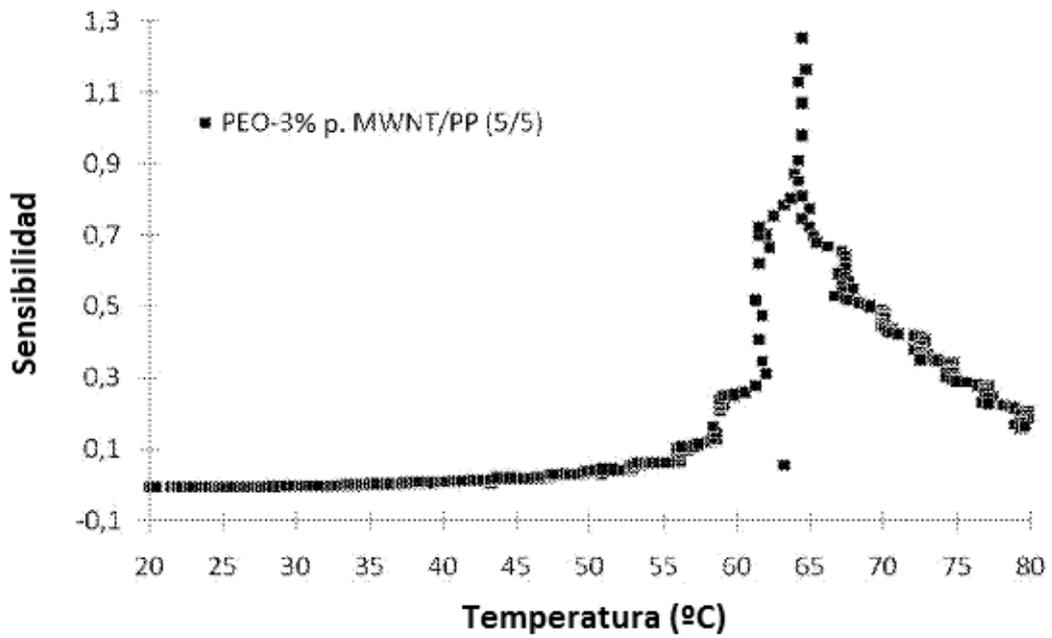


Figura 10

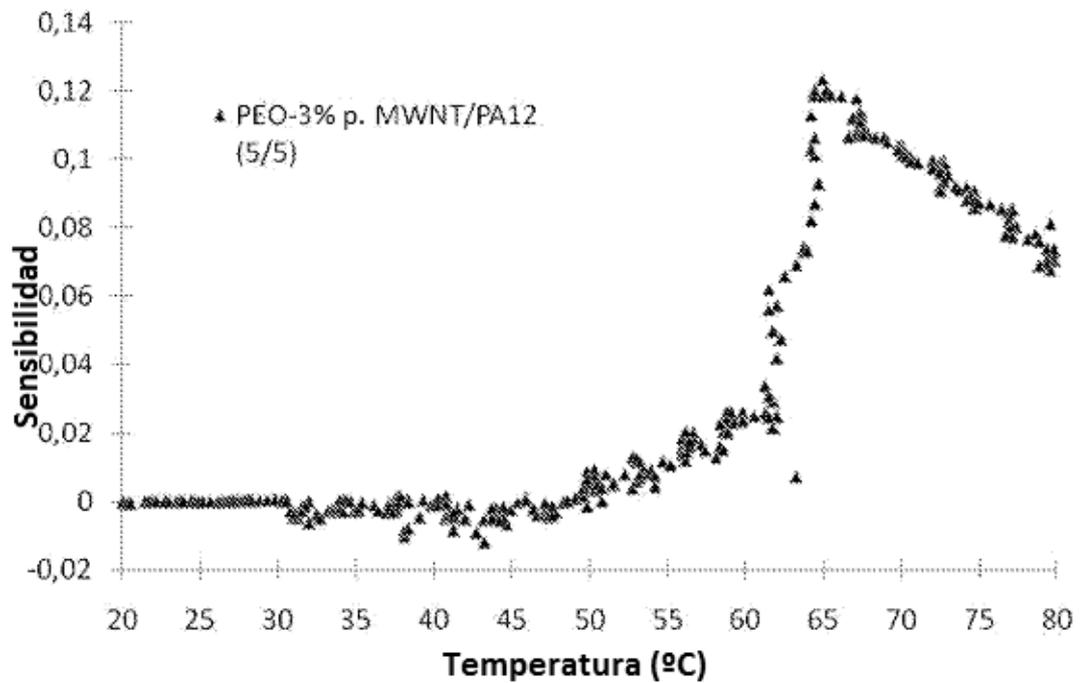


Figura 11