

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 349**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

H01C 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2012 PCT/EP2012/069741**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13050543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2012 E 12780429 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2764043**

54 Título: **Termistores poliméricos CTP**

30 Prioridad:

06.10.2011 EP 11425244

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

25.03.2020

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**ZAFFARONI, GIORGIO;
SICARI, DANIELA y
BILCAI, EUGEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 750 349 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

Termistores poliméricos CTP

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición adhesiva que tiene características de CTP (coeficiente de temperatura positivo) (PTC, por sus siglas en inglés). La composición adhesiva permite la producción de elementos CTP.

10

Técnica anterior

Los elementos CTP son elementos que son conductores de electricidad a bajas temperaturas, sin embargo, la conductividad eléctrica disminuye notablemente después de alcanzar una determinada barrera de temperatura. Estos elementos CTP se pueden usar como interruptor de corriente. La corriente calienta el elemento CTP dependiendo del amperaje. Si el amperaje es alto, entonces los elementos CTP se calientan a una temperatura a la cual la resistividad aumenta fuertemente. Así, el amperaje se limita automáticamente. Los elementos CTP también se pueden utilizar como elementos calefactores, por ejemplo, para calentar filtros de combustible en vehículos diésel.

15

Los elementos CTP se pueden construir de cerámica o polímeros orgánicos, por ejemplo. Los polímeros orgánicos están dopados con partículas conductoras, como el grafito o el negro de humo, por ejemplo. Las partículas conductoras permiten el flujo de corriente eléctrica a bajas temperaturas, ya que están en contacto entre sí, pero al calentar la matriz polimérica se expande y, en consecuencia, las partículas pierden su contacto y finalmente un flujo de corriente eléctrica se ve obstaculizado o incluso ya no es posible.

20

El documento EP 0 731 475 describe una composición de coeficiente de temperatura positivo que comprende, en peso, basado en la composición total, 10-30 % de fase conductora eléctrica, 10-40 % de resina de polipropileno injertada con anhídrido maleico y clorada y 30-80 % de medio orgánico capaz de solubilizar la resina. La composición contiene cargas conductoras eléctricas tales como negro de humo, grafito y similares. Describe además una lámina que comprende una capa fundida de la composición de coeficiente de temperatura positivo que se ha calentado para eliminar el disolvente orgánico volátil.

25

30

El documento EP 0 932 166 A1 describe una composición polimérica de CTP que comprende un polímero orgánico y partículas conductoras que tienen un punto de fusión de no menos de 2000 °C dispersas en la misma, siendo tratadas las partículas conductoras con un agente de acoplamiento. Las partículas conductoras se seleccionan del grupo que consiste en un metal, un carburo metálico, un boruro metálico, un siliciuro metálico y un nitruro metálico y están contenidos en una cantidad del 50 al 99 % en peso basado en la composición.

35

El documento US 6.479.575 describe una composición de mezcla de polímeros conductores que muestra un comportamiento CTP, que comprende un primer polímero que tiene un índice de flujo de fusión de 5,0 a 15,0 y que constituye aproximadamente del 5 al 45 por ciento en peso de dicha composición, un segundo polímero que tiene un índice de flujo de fusión de menos de 1,0 y que constituye aproximadamente del 2 al 40 por ciento en peso de dicha composición, y al menos un componente de partículas conductor. Preferentemente, se usa una mezcla de al menos dos partículas conductoras diferentes para minimizar el efecto de histéresis de resistencia.

40

45

El documento US 2002/0093007A1 describe un termistor de coeficiente de temperatura positivo orgánico que comprende una matriz de al menos dos polímeros, un compuesto orgánico de bajo peso molecular y partículas conductoras que tienen protuberancias puntiagudas, en el que dicha matriz contiene un elastómero termoplástico. La cantidad de las partículas conductoras es relativamente alta y debe ser de 1,5 a 8 veces mayor que el peso total de la matriz polimérica y el compuesto orgánico de bajo peso molecular (el peso total de los componentes orgánicos, incluido el agente de curado y otros aditivos).

50

El documento US 2003/0218530 A1 describe un termistor de coeficiente de temperatura positivo orgánico que comprende un cuerpo de termistor que comprende una matriz que contiene compuesto orgánico de alto peso molecular y partículas metálicas, en el que un polvo no metálico de finos no metálicos conductores se adhiere a las superficies de las partículas metálicas. El uso de resinas epoxídicas no se menciona en ese documento.

55

El documento US4966729 desvela un material a base de polímero conductor de electricidad con resistividad eléctrica que tiene un coeficiente de temperatura positivo, que comprende una matriz de un polímero termoendurecible tal como resina epoxídica y partículas conductoras tales como fibras de carbono o fibras de grafito. El efecto de los agentes de acoplamiento sobre las propiedades térmicas y eléctricas de los compuestos de mica/epoxi se describe en el Journal of Applied Polymer Science, vol. 56, 1339-1347 (1995), en particular, se describe la influencia del 3-aminopropiltriethoxisilano, el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y el neoalcoxitri(dioctilpirofosfato)zirconato en el comportamiento de expansión térmica, la resistencia dieléctrica y la resistencia al arco de los compuestos de mica/epoxi.

60

65

En la Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Conductive Polymer Composite, Wiley, 2005, se ofrece una descripción general sobre el compuesto de polímero conductor CTP sensible a la temperatura.

5 Fournier describe en el Journal of Materials Science Letters 16 (1997) 1677-1679 el efecto del coeficiente de temperatura positivo en los compuestos de polímero de negro de humo/epoxi.

10 El documento US 2006/0118767 A1 describe un adhesivo conductor anisotrópico que tiene características de CTP que comprende un componente adhesivo aislante y una pluralidad de partículas conductoras dispersas en el componente adhesivo aislante, en el que el componente adhesivo aislante contiene un polímero cristalino. El polímero cristalino se selecciona de copolímeros de un monómero que tiene un grupo éster, un grupo éter, un grupo metileno o un grupo polar. Los ejemplos son resinas de poliamida, polimetilmetacrilatos y resinas de polivinilbutiral. El polímero cristalino proporciona características de CTP solo cuando se añade en una cantidad del 30 % en peso al 70 % en peso en relación con el componente adhesivo aislante. Además, el adhesivo puede comprender resinas termoendurecibles tales como resinas epoxídicas o compuestos polimerizables por radicales. Mediante el uso de una resina termoplástica adicional, el adhesivo conductor anisotrópico se puede preparar en forma de una película.

20 El documento US 20100038025 A1 describe una estructura plana que comprende al menos una capa de un adhesivo dentro de la cual se puede generar calor, en la que el adhesivo es un adhesivo de fusión en caliente y un posistor. Preferentemente, el adhesivo de fusión en caliente consiste en poliolefinas, copolímeros de poliolefinas, ionómeros, poliamidas y/o copolímeros de poliamidas. Los materiales conductores de electricidad, que se usan preferentemente son nanotubos de carbono y/o nanofibras de carbono. El uso de grafito y/o negro de humo también es posible.

25 El objetivo de esta invención fue desarrollar un adhesivo termoendurecible que pueda integrar las propiedades del termistor CTP y las funciones adhesivas.

Resumen de la invención

30 Este problema fue resuelto por el tema de esta invención, que es una composición adhesiva curable que tiene características de CTP después del curado, que comprende

- (i) un sistema aglutinante reactivo, basado en un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado, preferentemente en cantidades de 30-90 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva curable,
- 35 (ii) partículas de una modificación de carbono en un intervalo del 0,01 % en peso al 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva curable,
- (iii) polvo de cobre en un intervalo del 0,5 % en peso al 5,0 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva curable,

40 y en la que el sistema aglutinante reactivo comprende > 70 % en peso de todos los polímeros orgánicos de toda la composición adhesiva y en la que la modificación de carbono se selecciona de fibras de carbono, grafito, negro de humo, carbón activado, nanotubos de carbono o combinaciones de los mismos.

45 Las partículas de una modificación de carbono actúan como partículas conductoras. Preferentemente tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 100 µm, más preferentemente de 1 a 80 µm. El tamaño de partícula se puede determinar mediante microscopía electrónica, por ejemplo.

50 En principio, se puede usar cualquier polvo de cobre, que sea conductor, pero los más preferidos son los polvos de cobre, en los que las partículas de polvo de cobre están recubiertas con plata (polvo de cobre recubierto de plata). Una ventaja de dicho polvo de cobre conductor, en combinación con las otras características de la invención de los inventores, es mantener la resistencia a la temperatura ambiente de los elementos CTP epoxídicos resultantes mucho más constante.

55 El polvo de cobre, en particular el cobre recubierto de plata, tiene preferentemente un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 100 µm, preferentemente de 1 a 80 µm. El tamaño de partícula se puede determinar mediante microscopía electrónica, por ejemplo. El contenido de plata en el caso del cobre recubierto de plata está preferentemente en el intervalo del 1 % al 50 % en peso, por ejemplo en el intervalo del 5 al 25 % en peso, basado en el polvo de cobre recubierto en su conjunto. Los polvos de cobre recubiertos de plata adecuados están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre de KONTAKTARGAN® de ECKA Granules Germany GmbH, Fürth, Alemania.

60 Descripción detallada de la invención

65 La composición adhesiva curable según la presente invención permite una fácil preparación in situ de elementos CTP o elementos calefactores. El tiempo de fabricación disminuye. Se puede elegir cualquier forma posible para los elementos. El adhesivo de la invención integra la capacidad de autorregulación de la temperatura de calentamiento y las funciones adhesivas. La combinación de partículas de modificaciones de carbono con polvo de cobre proporciona una confiabilidad operativa sobresaliente en conexión con un sistema aglutinante basado en un componente de resina

epoxídica y un componente de agente de curado.

El adhesivo de la invención puede funcionar como un termistor CTP después del curado. El adhesivo curado puede actuar como un interruptor para interceptar el flujo de corriente por un aumento repentino de la resistencia eléctrica causada por la expansión del volumen debido al aumento de la temperatura. El adhesivo de la invención permite la fabricación de elementos CTP muy consistentes y mecánicamente resistentes. Además, los adhesivos de la invención muestran una procesabilidad superior. El adhesivo de la invención se puede aplicar en forma vertible, moldeable o dúctil, lo que permite una libertad máxima de diseño. Después del endurecimiento se obtiene un termistor CTP, en el cual la resistencia aumenta con el aumento de la temperatura. La resistencia a la temperatura ambiente de los elementos CTP epoxídicos resultantes es muy constante.

El sistema aglutinante reactivo de la invención de los inventores se basa en epóxidos o componentes de resina epoxídica y agentes de curado para epóxidos. Dichos sistemas aglutinantes reactivos son conocidos en sí, especialmente como adhesivos epoxídicos. Es posible aplicar adhesivos epoxídicos de un componente, así como adhesivos epoxídicos de dos componentes en el sentido de la invención de los inventores. Los adhesivos epoxídicos de un componente comprenden endurecedores para epóxidos, que se activan preferentemente por calor. Dichos adhesivos epoxídicos de un componente, así como los endurecedores correspondientes, son bien conocidos por el experto en la materia. Los adhesivos epoxídicos de dos componentes se endurecen después de mezclar, preferentemente a temperatura ambiente, por ejemplo en un intervalo de temperatura de 15 °C a 25 °C.

En este caso, un componente comprende epóxidos o componentes de resina epoxídica con grupos epoxídicos reactivos. El otro componente comprende un agente de curado para epóxidos.

Los epóxidos o componentes de resina epoxídica adecuados son bien conocidos en el estado de la técnica y preferentemente incluyen poliepóxidos que tienen al menos 2 grupos 1,2-epoxi por molécula. El equivalente de epóxido de estos poliepóxidos puede variar preferentemente entre 150 y 4000. Los poliepóxidos pueden ser, en principio, compuestos de poliepóxido saturados, insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen los poliglicidil éteres que se preparan haciendo reaccionar epiclorhidrina o epibromohidrina con un polifenol en presencia de álcali. Los polifenoles adecuados para esta finalidad incluyen, por ejemplo, resorcinol, pirocatecol, hidroquinona, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-etano, 1,5-hidroxinaftaleno. Igualmente adecuados son los diglicidil éteres de resorcinol etoxilado (DGER), por ejemplo, de Indspec Chemical Corporation. Los agentes de curado adecuados para epóxidos también son bien conocidos en el estado de la técnica, y preferentemente incluyen di- o polioles o di- o poliaminas o di- o politioles o mezclas de ellos, por ejemplo.

Como los sistemas aglutinantes reactivos de la invención de los inventores son bien conocidos en la técnica y están bien establecidos, no hay necesidad de explicaciones más detalladas.

En una realización preferida de la invención, el sistema aglutinante reactivo comprende ≥ 75 % en peso, preferentemente ≥ 80 % en peso, más preferentemente ≥ 85 o incluso ≥ 95 % en peso de todos los polímeros orgánicos de la composición adhesiva. Esto conduce a características de muy buena calidad en vista de la adhesión mecánica, la conexión eléctrica y las características de CTP. El sistema aglutinante reactivo puede incluso comprender todos los polímeros orgánicos de la composición adhesiva.

En una realización preferida adicional de la invención, la modificación de carbono se selecciona de fibras de carbono, grafito, negro de humo, carbón activado, nanotubos de carbono o combinaciones de los mismos, todos los cuales se consideran partículas en el sentido de la invención de los inventores. Los inventores han descubierto que las modificaciones de carbono mencionadas anteriormente, en combinación con las otras características de la invención de los inventores, mejoran la muy buena confiabilidad operativa.

En otra realización especialmente preferida, la composición adhesiva según la invención comprende 1-3 % en peso de polvo de cobre, preferentemente cobre recubierto de plata, basado en el peso total de la composición adhesiva curable.

En otra realización preferida de la invención, la cantidad total de partículas conductoras está en un intervalo del 1 % en peso al 12,0 % en peso, preferentemente del 5 % en peso al 10,0 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva curable. Estos intervalos son ventajosos porque permiten una excelente conductividad eléctrica y un aumento adecuado de la resistencia eléctrica al aumentar la temperatura. Las partículas conductoras en el sentido de esta invención comprenden al menos las partículas de una modificación de carbono y el polvo de cobre, que puede recubrirse con plata.

En una realización preferida de la invención, el sistema aglutinante reactivo tiene una temperatura de transición vítrea después del endurecimiento de ≥ 100 °C, preferentemente ≥ 120 °C, incluso más preferentemente ≥ 140 °C, determinada mediante calorimetría dinámica de barrido. Aunque la temperatura de transición vítrea parece ser relativamente alta, el sistema aglutinante endurecido tiene propiedades mecánicas sorprendentemente buenas incluso

a temperaturas más bajas, por ejemplo, $T < 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

La temperatura de transición vítrea tiene un impacto en la temperatura del punto de disparo del elemento, por lo que una temperatura alta de transición vítrea ofrece la ventaja de tener un alto poder de calentamiento del elemento mismo. La temperatura del punto de disparo es la temperatura en la que la resistencia de los termistores CTP aumenta bruscamente.

En otra realización preferida, la composición adhesiva según la invención comprende 0,02-1 % en peso, preferentemente 0,04 % en peso de fibras de endurecimiento. Las más preferidas son las fibras de poliaramida, como Kevlar® de DuPont, por ejemplo la fibra Kevlar® IF 538 de DuPont. El uso de dichas fibras de endurecimiento evita el microcraqueo de los elementos CTP epoxídicos de la invención.

Según otra realización preferida de la presente invención, la composición adhesiva comprende al menos un epóxido, que es líquido a una temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$. La aplicación de dichos epóxidos da como resultado una adhesión mecánica óptima, conexión eléctrica y características de CTP.

Según otra realización preferida de la presente invención, la conductividad eléctrica de la composición curada es sustancialmente isotrópica, en la que la resistencia eléctrica específica a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ está en el intervalo de $1 \text{ } \Omega\text{cm}$ a $10^5 \text{ } \Omega\text{cm}$, preferentemente de 10^2 a $10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$, lo más preferido de $5 \cdot 10^2 \text{ } \Omega\text{cm}$ a $5 \cdot 10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$.

La viscosidad del material adhesivo no curado depende de la velocidad de cizalla, en una realización preferida de la invención, la viscosidad del sistema a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad de cizalla infinita es de 10 a 150 Pa·s, preferentemente de 10 a 25 Pa·s. La velocidad de cizalla se midió en función del esfuerzo de cizalla aplicado usando un viscosímetro AR550 TA, cono de acero de 40 mm^2 , $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores medidos se ajustaron con el modelo Casson para calcular la viscosidad a partir de una velocidad de cizalla de $0,3 \text{ s}^{-1}$ a 40 s^{-1} con una duración de 6 minutos. La viscosidad preferida permite tener un elemento con su forma incluso antes del procedimiento de polimerización.

En una realización preferida de la invención, la composición adhesiva comprende 10-50 % en peso, preferentemente 20-30 % en peso de carga inerte con una resistencia dieléctrica $> 60 \text{ MV/m}$, por ejemplo Mica N (Muskovite mica, de Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH), esférglass, sílice, etc. La carga inerte mejora la uniformidad de la corriente eléctrica en la matriz polimérica y se utiliza para evitar el riesgo de atajos.

Una realización preferida de la invención de los inventores es un adhesivo curable que tiene características de CTP después del curado, que comprende

- (i) un sistema aglutinante reactivo, basado en un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado, en cantidades de 40-70 % en peso,
- (ii) negro de humo, en cantidades de 1-10,0 % en peso,
- (iii) polvo de cobre, preferentemente polvo de cobre recubierto de plata, en cantidades de 0,5-3 % en peso,
- (iv) fibras de endurecimiento, en cantidades de 0,02-1 % en peso,
- (v) carga inerte con una resistencia dieléctrica $> 60 \text{ MV/m}$, en cantidades de 10-50 % en peso,

% en peso para (i) a (v) en cada caso basado en el peso total de la composición adhesiva curable,

en el que el sistema aglutinante reactivo comprende $\geq 75 \text{ %}$ en peso de todos los polímeros orgánicos de toda la composición adhesiva, en el que el sistema aglutinante reactivo tiene una temperatura de transición vítrea después del endurecimiento de $\geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$, determinada mediante calorimetría dinámica de barrido.

Un tema adicional de la presente invención es un conjunto, que contiene un primer y un segundo electrodo, que se pegan conjuntamente con una composición adhesiva curada según la descripción anterior. En este conjunto, la composición adhesiva curada actúa como un elemento CTP. Como la composición adhesiva es vertible o al menos dúctil antes del curado, el elemento CTP puede formarse en cualquier diseño deseado. Por lo tanto, es posible que el diseño de los elementos CTP se pueda adoptar para cada sitio de operación.

En otra realización, se prefiere que después de pegar los electrodos, pero antes de curar el adhesivo, se aplique un campo eléctrico entre los electrodos. Esto puede orientar las partículas conductoras, que están en el adhesivo, lo cual es ventajoso para la función CTP resultante. La orientación de las partículas conductoras también conduce a un calentamiento del adhesivo, que soporta un endurecimiento homogéneo del adhesivo. El uso del adhesivo CTP permite que el mismo dispositivo funcione a diferentes niveles de potencia al cambiar la distancia entre los electrodos. El adhesivo CTP permite una menor resistencia térmica de contacto entre los electrodos metálicos conductores y el adhesivo.

El término "electrodo" incluye en el sentido más amplio cada cuerpo conductor de electricidad, que puede ser metálico o cerámico, por ejemplo. Un electrodo también puede estar hecho de semiconductor de grafito, silicio o metal.

En una realización preferida de la invención, los electrodos del conjunto de la invención son electrodos de malla,

preferentemente basados en acero, aluminio o cobre, el más preferido el cobre. El uso de electrodos de malla es la mejor ventaja, ya que las redes de metal permiten disminuir el efecto de memoria y preparar elementos de cualquier forma.

5 Una realización preferida es un conjunto que contiene un primer y un segundo electrodo de malla, basado en cobre, que se pegan conjuntamente con una composición adhesiva, según la invención de los inventores, que comprende

(i) un sistema aglutinante reactivo, basado en un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado, en cantidades de 40-70 % en peso,

10 (ii) negro de humo, en cantidades de 1-10,0 % en peso,

(iii) polvo de cobre, preferentemente polvo de cobre recubierto de plata, en cantidades de 0,5-3 % en peso,

(iv) fibras de endurecimiento, en cantidades de 0,02-1 % en peso,

(v) carga inerte con una resistencia dieléctrica > 60 MV/m, en cantidades de 10-50 % en peso, % en peso para (i) a (v) en cada caso basado en el peso total de la composición adhesiva curable,

15 en la que el sistema aglutinante reactivo comprende ≥ 75 % en peso de todos los polímeros orgánicos de toda la composición adhesiva, y en la que el sistema aglutinante reactivo tiene una temperatura de transición vítrea después del endurecimiento de ≥ 100 °C, determinada mediante calorimetría dinámica de barrido.

20 En otra realización preferida de la invención, el conjunto es un elemento calefactor o parte de un elemento calefactor.

Un tema adicional de la presente invención es un procedimiento para producir un conjunto como se describió anteriormente, en el que (i) se aplica una composición adhesiva curable entre dos electrodos, preferentemente electrodos de malla (cobre), de modo que los electrodos estén conectados con el adhesivo y posteriormente (ii) el adhesivo es curado.

25 En una realización preferida de este procedimiento, el sistema aglutinante reactivo tiene un ciclo de curado de 1 hora a 100 °C más 1 hora a 180 °C, preferentemente 1 hora a 100 °C más 1 hora a 150 °C.

30 Ejemplos

Se curó un adhesivo curable según la siguiente composición. El adhesivo curado mostró excelentes características de CTP. El adhesivo permitió la fabricación de elementos CTP muy consistentes y mecánicamente resistentes. Además, el adhesivo mostró una procesabilidad superior, especialmente cuando se usó para un conjunto con electrodos de malla de cobre.

35

A continuación la formulación ejemplar en línea con la invención de los inventores:

EPR 144*	54,50 % en peso
OMICURE® U-405**	3,11 % en peso
Amicure® CG-1200***	3,11 % en peso
<hr/>	
Ensaco 260 granular****	6,37 % en peso
Kevlar IF 538*****	0,04 % en peso
Mica N*****	28,75 % en peso
Araldite DY-C*****	2,54 % en peso
ECKA Kontaktargan*****	1,58 % en peso

* EPR 144 = EPIKOTE® Resin 144 ex Hexion, Speciality Chemicals. Esta es una resina epoxídica basada en una mezcla de una resina de bisfenol F (producida a partir de bisfenol F y epiclorhidrina) y una resina de bisfenol A (producida a partir de bisfenol

A y epiclorhidrina). Número de epoxi: 44,3-25,5 %, procedimiento de prueba DIN 16945; viscosidad a 25 °C 3700-4700 mPa·s, procedimiento de prueba DIN 53015; equivalente de epoxi 169-177 g/equivalente, procedimiento de prueba DIN 16945.

** OMICURE® U-405 = fenil dimetil urea; CAS n.º 101-42-8, de CVC Specialty Chemicals Inc.

*** Amicure® CG-1200 = un grado micronizado de diciandiamida que contiene 0,5 % de un aditivo de control de flujo inerte, de Air Products.

**** Ensaco 260 granular = negro de humo conductor, gránulos negros finos, características de ENSACO® 260: área superficial BET (ATSM D3037): 70 m²/g, absorción DBP (ASTM D2414): 190 ml/100 g, densidad (ASTM D1513): 170 kg/m³, pH (ASTM D1512): 8-11, de TIMCAL BELGIUM

***** Kevlar® IF 538 = fibra de aramida.

***** Mica N = mica moscovita, de Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH.

***** Araldita DY-C = diglicidiléter de ciclohexano dimetanol, equivalente de epoxi 167-179 g/equivalente; viscosidad

ES 2 750 349 T3

a 25 °C 60-90 mPa·s, índice epoxi 5,60-6,00 eq/kg, de Huntsman.

***** ECKA Kontaktargan = polvo de cobre fino recubierto con plata. Características: forma de partícula laminar, superficie específica (Fischer): 5000 cm²/g, contenido de plata 12-14 %; de ECKA Granules Germany GmbH, Furth, Alemania.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva curable que tiene características de CTP (coeficiente de temperatura positivo) después del curado, que comprende
- 5 (i) un sistema aglutinante reactivo, basado en un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado,
(ii) partículas de una modificación de carbono en un intervalo del 0,01 % en peso al 15,0 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva curable,
10 (iii) polvo de cobre en un intervalo del 0,5 % en peso al 5,0 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva curable,
- en la que el sistema aglutinante reactivo comprende > 70 % en peso de todos los polímeros orgánicos de la composición adhesiva y en la que la modificación de carbono se selecciona de fibras de carbono, grafito, negro de humo, carbón activado, nanotubos de carbono o combinaciones de los mismos.
- 15 2. La composición adhesiva según la reivindicación 1, en la que las partículas de polvo de cobre están recubiertas con plata.
- 20 3. La composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, en la que la cantidad total de partículas conductoras se encuentra en un intervalo del 1 % en peso al 12,0 % en peso, preferentemente del 5 % en peso al 10,0 % en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva curable.
- 25 4. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la modificación de carbono es conductora.
5. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el sistema aglutinante reactivo comprende ≥ 75 % en peso de todos los polímeros orgánicos de la composición adhesiva.
- 30 6. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el sistema aglutinante reactivo tiene una temperatura de transición vítrea después del endurecimiento de ≥ 100 °C, preferentemente ≥ 120 °C, incluso más preferentemente ≥ 140 °C, determinada mediante calorimetría dinámica de barrido.
- 35 7. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende 0,02-1 % en peso, preferentemente 0,03 a 0,05 % en peso de fibras de endurecimiento.
- 40 8. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la conductividad eléctrica de la composición curada es sustancialmente isotrópica, en la que la resistencia eléctrica específica a 22 °C está en el intervalo de 1 Ω cm a 10⁵ Ω cm, preferentemente de 10² a 10⁴ Ω cm, lo más preferido de 5 · 10² Ω cm a 5 · 10³ Ω cm.
- 45 9. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la viscosidad del sistema a 22 °C y una velocidad de cizalla infinita es de 10 a 150 Pa·s, preferentemente de 10 a 25 Pa·s.
10. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende 10-50 % en peso, preferentemente 20-30 % en peso de carga inerte con una resistencia dieléctrica > 60 MV/m.
- 50 11. La composición adhesiva según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende
- (i) un sistema aglutinante reactivo, basado en un componente de resina epoxídica y un componente de agente de curado, en cantidades de 40-70 % en peso,
(ii) negro de humo, en cantidades de 1-10,0 % en peso,
(iii) polvo de cobre, preferentemente polvo de cobre recubierto de plata, en cantidades de 0,5-3 % en peso,
(iv) fibras de endurecimiento, en cantidades de 0,02-1 % en peso,
55 (v) carga inerte con una resistencia dieléctrica > 60 MV/m, en cantidades de 10-50 % en peso,
- % en peso para (i) a (v) en cada caso basado en el peso total de la composición adhesiva curable, en la que el sistema aglutinante reactivo comprende ≥ 75 % en peso de todos los polímeros orgánicos de toda la composición adhesiva, y en la que el sistema aglutinante reactivo tiene una temperatura de transición vítrea después del endurecimiento de ≥ 100 °C, determinada mediante calorimetría dinámica de barrido.
- 60 12. Un conjunto, que contiene un primer y un segundo electrodo, que se pegan conjuntamente con una composición adhesiva curada según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
- 65 13. El conjunto según la reivindicación 12, **caracterizado porque** los electrodos son electrodos de malla, preferentemente basados en acero, aluminio o cobre, el más preferido el cobre.

14. Un procedimiento de producción de un conjunto según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, **caracterizado porque** la composición adhesiva curable

- 5 (i) se aplica entre dos electrodos, preferentemente electrodos de malla, de modo que los electrodos estén conectados con el adhesivo, y, posteriormente
(ii) el adhesivo es curado.

10 15. El procedimiento de producción de un conjunto según cualquiera de la reivindicación 14, **caracterizado porque** el sistema aglutinante reactivo tiene un ciclo de curado de 1 hora a 100 °C más 1 hora a 180 °C, preferentemente 1 hora a 100 °C más 1 hora a 150 °C.