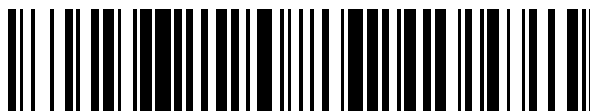


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 033**

51 Int. Cl.:

H05B 3/14 (2006.01)

H05B 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2017** **PCT/GB2017/051909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018** **WO18002633**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2017** **E 17736731 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020** **EP 3479651**

54 Título: **Elemento de calefacción**

30 Prioridad:

30.06.2016 GB 201611397

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

14.10.2020

73 Titular/es:

LMK THERMOSAFE LIMITED (100.0%)
9-10 Moonhall Business Park Helions Bumpstead
Road,
Haverhill, Suffolk CB9 7AA, GB

72 Inventor/es:

BILOTTI, EMILIANO;
PORWAL, HARSHIT;
LIU, YI;
NEWTON, MARK y
EVANS, JAMIE

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 787 033 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 de calefacción

La invención se refiere a un elemento de calefacción. En particular, la invención se refiere a un elemento de calefacción para su uso en, por ejemplo, una camisa calefactora flexible o un calentador para calefacción.

- 5 Los elementos de calefacción actuales utilizados en los calentadores de contenedores generalmente requieren el uso de un termostato para controlar la temperatura. Esto no es ideal cuando el calentador se usa para calentar un material inflamable y/o explosivo, ya que un dispositivo eléctrico como un termostato puede generar una chispa de ignición.
- 10 Raychem fabricó el primer calentador autorregulado y revolucionó el mercado de la calefacción de rastreo. Lo que hizo esta invención revolucionaria en ese momento fue la capacidad del material para limitar las salidas de potencia en función de los cambios de temperatura en la superficie del artículo que se estaba calentando. El material no solo permitió el control de la potencia, sino que también facilitó el diseño, la instalación y el mantenimiento al hacer posible cortarla a la medida en el campo.
- 15 En la Figura 1 se muestra un esquema de un calentador o cable autorregulado convencional. Los calentadores o cables autorregulados están formados por un material compuesto 1 de polímero semiconductor (generalmente polietileno de alta densidad reticulado relleno con negro de humo) extrudido entre dos conductores 2 de bus paralelos. El material compuesto 1 de polímero semiconductor actúa como núcleo de calefacción. Este núcleo está cubierto por una camisa 3 de polímero aislante y una trenza 4 de cobre estañado. Se puede usar una camisa 5 adicional opcional para proporcionar protección mecánica o contra la corrosión para el dispositivo.
- 20 Los calentadores o cables autorregulados funcionan cambiando su resistividad eléctrica y, por lo tanto, la salida de potencia, con el cambio de temperatura. A altas temperaturas, la resistividad aumenta y la salida de calor generada por los calentadores autorregulados se reduce en consecuencia. Esto es causado por una interrupción en las vías eléctricas dentro de la red de relleno conductor (por ejemplo, negro de humo) del núcleo de calefacción. Una posible explicación es que las rutas conductoras formadas por el relleno conductor se rompen debido a la expansión de la matriz polimérica. Esto reduce el número de rutas conductoras efectivas y esto conduce a una reducción en la potencia calorífica. A la inversa, a medida que se reduce la temperatura, la matriz de polímero se contrae y esto reduce la distancia entre los rellenos conductores, lo que ayuda, por lo tanto, a la reforma de vías conductoras. Esto da como resultado un aumento en la potencia calorífica. Este mecanismo se representa en la Figura 2.
- 25
- 30 Los compuestos de polímeros conductores (CPC) están formados por polímeros aislados llenos de rellenos conductores. Los CPC proporcionan una forma de controlar la temperatura de un calentador cambiando su resistividad repentinamente dentro de un rango de temperatura estrecho. Esto se conoce como el efecto del coeficiente de temperatura positivo (PTC).
- 35 La intensidad del efecto PTC aumenta al aumentar el tamaño del relleno conductor. Sin embargo, el umbral de percolación eléctrica también aumenta al aumentar el tamaño del relleno. Se requieren mayores contenidos de relleno para que el CPC sea conductivo, con consecuencias perjudiciales para la flexibilidad, procesabilidad, costo y reciclabilidad del CPC. En consecuencia, las CPC convencionales representan un compromiso entre un umbral de percolación bajo y una gran intensidad de PTC.
- 40 Para tratar de superar este compromiso, se han preparado CPC que contienen combinaciones de dos cargas (los llamados materiales compuestos de "relleno mixto"): un relleno que muestra una gran intensidad de PTC y el otro que muestra un umbral de percolación bajo. Sin embargo, en tales compuestos de relleno mixto, la intensidad de PTC está dominada por el relleno con la menor intensidad de PTC, incluso a cargas muy bajas. El documento WO 2016/012762A1 se relaciona con un material compuesto de polímero conductor.
- La presente invención busca abordar al menos algunos de los problemas asociados con la técnica anterior o al menos proporcionar una solución alternativa comercialmente aceptable a la misma.
- 45 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un elemento de calefacción autorregulado que comprende un núcleo de calefacción dispuesto entre un par de electrodos, comprendiendo el núcleo de calefacción:
- un primer material compuesto de polímero conductor que comprende primeras partículas conductoras dispersas en una primera matriz de polímero, las primeras partículas conductoras tienen una relación de aspecto mayor que 100; y
- 50 un segundo material compuesto de polímero conductor que comprende segundas partículas conductoras dispersas en una segunda matriz de polímero, las segundas partículas conductoras tienen una relación de aspecto de 1 a 100 y una dimensión más larga de más de 10 μm , en el que el primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor está dispuesto en serie entre el par de electrodos.

El elemento de calefacción puede exhibir una combinación ventajosa de un umbral global de baja percolación y una gran intensidad de coeficiente de temperatura positivo (PTC). Como resultado, el elemento de calefacción puede ser particularmente efectivo para autorregular su temperatura, al mismo tiempo que es flexible y fácil de fabricar y de bajo costo.

- 5 Cada aspecto o realización tal como se define en el presente documento puede combinarse con cualquier otro aspecto(s) o realización(es) a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica indicada como preferida o ventajosa.

- 10 El término "autorregulación", como se usa en el presente documento, puede abarcar la capacidad de un elemento de calefacción para reducir su potencia de salida al alcanzar una determinada temperatura predeterminada y/o controlar la corriente que fluye a través de ella en función de la temperatura.

- 15 El término "elemento de calefacción" usado en el presente documento puede abarcar un elemento capaz de convertir electricidad en calor a través del proceso de calefacción resistivo o Joule. Sin estar limitado por la teoría, se considera que la corriente eléctrica que pasa a través del elemento encuentra resistencia, lo que resulta en la calefacción del elemento. El término "elemento de calefacción" puede abarcar, por ejemplo, un "elemento de calentador", en el que la generación de calor puede ser el objetivo principal del elemento de calefacción. También puede abarcar, por ejemplo, un "interruptor térmico", en el que la temperatura del elemento de calefacción puede controlar la corriente capaz de pasar a través del elemento de calefacción.

- 20 El término "coeficiente de temperatura positivo" (PTC) como se usa en el presente documento puede abarcar la capacidad de un material para exhibir un aumento en la resistencia eléctrica cuando se eleva su temperatura.

El término "intensidad de coeficiente de temperatura positivo" (intensidad PTC) como se usa en este documento se define como $\log_{10}$ (resistividad máxima/resistividad mínima). Cuando la intensidad de PTC es grande, típicamente mayor que 1, la resistividad del material cambia repentinamente dentro de un rango estrecho de temperatura.

- 25 El término "relación de aspecto" como se usa en el presente documento puede abarcar la relación de la dimensión más larga de la partícula a la dimensión más corta de la partícula. Dichas relaciones de aspecto se pueden determinar, por ejemplo, mediante una combinación de microscopía óptica y SEM. Cuando la partícula es una esfera, la relación de aspecto será 1.

El elemento de calefacción es autorregulador. En otras palabras, una vez que el elemento de calefacción alcanza una cierta temperatura predeterminada, la potencia de salida se reduce, típicamente a cero.

- 30 El núcleo de calefacción del elemento de calefacción puede exhibir un umbral de percolación bajo en comparación con los elemento de calefacción convencionales que contienen material compuesto de polímeros conductores. En otras palabras, pueden formarse vías conductoras en el núcleo de calefacción del elemento de calefacción con solo bajos niveles de partículas conductoras. Esto puede dar como resultado que el elemento de calefacción exhiba una mayor flexibilidad y costos de fabricación reducidos en comparación con los elementos calefactores convencionales.

- 35 El núcleo de calefacción del elemento de calefacción puede exhibir una intensidad de coeficiente de temperatura positivo (PTC) grande. En consecuencia, el elemento de calefacción puede ser particularmente bueno para autorregular su temperatura. Esto puede hacer que el elemento de calefacción sea particularmente adecuado para calentar, por ejemplo, un material inflamable y/o explosivo.

- 40 El primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor están dispuestos en serie entre el par de electrodos. Esto significa que, en uso, la corriente que fluye entre el par de electrodos fluye a través del primer material compuesto de polímero conductor seguido del segundo material compuesto de polímero conductor, o a través del segundo material compuesto de polímero conductor seguido por el primer material compuesto de polímero conductor.

- 45 El primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor tienen típicamente volúmenes similares dentro del núcleo de calefacción. La relación del volumen del primer material compuesto de polímero conductor al volumen del segundo material compuesto del polímero conductor está típicamente en el rango de 5:1 a 1:5.

El primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor son conductores en la medida en que pueden usarse en un elemento de calefacción.

- 50 El primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor pueden ser flexibles. Esto puede permitir que el elemento de calefacción sea ventajosamente empleado en una camisa de calefacción flexible. Como se discute con más detalle a continuación, dicha camisa de calefacción flexible puede plegarse sobre sí misma un gran número de veces sin causar un daño significativo al compuesto de polímero conductor. Los compuestos de polímeros conductores pueden exhibir un módulo de almacenamiento medido por análisis mecánico dinámico (DMA) a temperatura ambiente de menos de 1000 MPa, típicamente menos de 900 MPa,
- 55

aún más típicamente menos de 800 MPa, aún más típicamente menos de 500 MPa, aún más típicamente menos de 100 MPa, aún más típicamente menos de 800 kPa, aún más típicamente de 10 a 500 kPa.

5 El núcleo de calefacción puede contener más de uno de cada uno del primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor. En este caso, el primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor típicamente alternarán en serie entre el par de electrodos.

Los electrodos pueden ser electrodos convencionales conocidos en la técnica. Los electrodos pueden ser, por ejemplo, conductores de bus. Los electrodos pueden comprender, por ejemplo, cobre.

10 El polímero de la primera matriz polimérica y el polímero de la segunda matriz polimérica exhiben típicamente una alta resistividad. El polímero de la primera matriz polimérica y el polímero de la segunda matriz polimérica son preferiblemente flexibles. Esto puede permitir que el elemento de calefacción se use, por ejemplo, en una camisa calefactora flexible. El polímero de la primera matriz polimérica y el polímero de la segunda matriz polimérica pueden ser iguales o diferentes.

15 El núcleo de calefacción tiene preferiblemente una intensidad de coeficiente de temperatura positivo mayor que 1, más preferiblemente mayor que 3, incluso más preferiblemente mayor que 5, aún más preferiblemente aún mayor que 6. En una realización preferida, el núcleo de calefacción tiene una intensidad de coeficiente de temperatura positiva de aproximadamente 7 a 8. Una intensidad de coeficiente de temperatura positiva mayor da como resultado que la resistividad del núcleo de calefacción cambie más repentinamente dentro de un rango de temperatura estrecho. Esto puede permitir que el elemento de calefacción regule con mayor precisión su temperatura. Por
20 consiguiendo, el elemento de calefacción puede usarse ventajosamente para calentar materiales que requieren un control de temperatura muy preciso, tales como materiales inflamables y/o explosivos.

25 Las primeras partículas conductoras comprenden preferiblemente nanotubos de carbono (CNT). Los nanotubos de carbono pueden comprender, por ejemplo, nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y/o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Los nanotubos de carbono son particularmente efectivos como las primeras partículas conductoras ya que exhiben conductividades y relaciones de aspecto particularmente favorables. Cuando las primeras partículas conductoras comprenden nanotubos de carbono, el núcleo de calefacción puede exhibir un umbral de percolación particularmente bajo. El núcleo de calefacción también puede exhibir una calefacción Joule particularmente favorable.

30 El primer material compuesto de polímero conductor comprende preferiblemente del 0.1 al 10% en peso de las primeras partículas conductoras basado en el peso total del primer material compuesto de polímero conductor, más preferiblemente del 0.5 al 10% en peso, incluso más preferiblemente del 0.5 al 5% en peso, aún más preferiblemente de 2 a 3% en peso de las primeras partículas conductoras basado en el peso total del primer material compuesto de polímero conductor. En una realización preferida, el primer material compuesto de polímero conductor comprende aproximadamente el 2.5% en peso de las primeras partículas conductoras basado en el peso
35 total del primer material compuesto de polímero conductor. Niveles más altos de las primeras partículas conductoras pueden dar como resultado mayores materiales y costos de fabricación.

40 Las primeras partículas conductoras tienen una relación de aspecto superior a 100. Preferiblemente, las primeras partículas conductoras tienen una relación de aspecto mayor que 150, más preferiblemente mayor que 500, incluso más preferiblemente mayor que 1000. Las relaciones de aspecto más grandes pueden reducir el umbral de percolación. La relación de aspecto suele ser inferior a 10000.

Las segundas partículas conductoras pueden estar en forma de, por ejemplo, esferas, varillas, fibras y/u hojuelas. Las segundas partículas conductoras comprenden preferiblemente esferas y/u hojuelas. Las esferas y las hojuelas pueden exhibir relaciones de aspecto particularmente favorables. Además, las esferas y las hojuelas pueden ser más fáciles de manejar, lo que reduce los costos de fabricación.

45 Las segundas partículas conductoras pueden comprender, por ejemplo, una o más partículas de carbono, partículas recubiertas de carbono, partículas metálicas, partículas de óxido metálico, partículas de aleación, partículas de vidrio recubiertas de metal, partículas de polímero recubiertas de metal, partículas conductoras recubiertas de polímero y nanoplaquetas de grafeno (GNP). El metal puede seleccionarse, por ejemplo, de cobre, plata, níquel, aluminio, titanio, zinc y/u oro.

50 Las segundas partículas conductoras comprenden preferiblemente una o más de partículas de plata (por ejemplo, hojuelas de plata) y partículas de vidrio recubiertas de plata. El uso de tales partículas puede dar como resultado un efecto PTC particularmente pronunciado.

55 Las segundas partículas conductoras comprenden preferiblemente GNP. Si bien los GNP tienen un efecto PTC ligeramente menos pronunciado que, por ejemplo, las esferas de vidrio recubiertas de plata (AgS), tienen un peso menor, proporcionan una percolación más baja y son más rentables que el AgS. Los GNP también son menos sensibles al daño que los AgS, lo que proporciona un elemento de calefacción más estable.

Las partículas específicas que se usan ventajosamente como las segundas partículas conductoras incluyen, por ejemplo:

1. GNP, preferiblemente tamaño (es decir, la dimensión más larga) 5-100 micras
2. Níquel o esferas u hojuelas recubiertas de níquel, preferiblemente tamaño 5-100 micras
3. Aluminio o esferas u hojuelas recubiertas de aluminio, preferiblemente tamaño 5-100 micras
4. Oro o esferas u hojuelas recubiertas de oro, preferiblemente de tamaño 5-100 micras
5. TiO_2 o esferas u hojuelas recubiertas con TiO_2 , preferiblemente de tamaño 5-100 micras
6. ZnO_2 o esferas u hojuelas recubiertas con ZnO_2 , preferiblemente de tamaño 5-100 micras
7. Carbono o esferas u hojuelas recubiertas de carbono, preferiblemente de tamaño 5-100 micras.

- 10 Las segundas partículas conductoras pueden ser sustancialmente todas de la misma forma y tamaño. Alternativamente, las segundas partículas conductoras pueden tener diferentes formas y tamaños.

Las segundas partículas conductoras tienen una relación de aspecto de 1 a 100. Las segundas partículas conductoras tienen preferiblemente una relación de aspecto de 1 a 10. Las relaciones de aspecto más altas pueden dar como resultado una intensidad de PTC reducida y/o flexibilidad reducida.

- 15 Las segundas partículas conductoras tienen una dimensión más larga de más de 10 μm . Las segundas partículas conductoras tienen preferiblemente una dimensión más larga de 20 a 150 μm , más preferiblemente de 40 a 60 μm . Cuando las segundas partículas conductoras tienen la forma de una esfera, la dimensión más larga es el diámetro de la esfera. La dimensión más larga se puede medir, por ejemplo, mediante una combinación de microscopía óptica y SEM. Las partículas más pequeñas pueden exhibir una intensidad PTC desfavorablemente baja. Las partículas más grandes pueden dar como resultado un umbral de percolación desfavorablemente bajo.

- 25 El segundo material compuesto de polímero conductor comprende preferiblemente del 10 al 60% en peso de las segundas partículas conductoras basado en el peso total del segundo material compuesto de polímero conductor, más preferiblemente del 30 al 40% en peso de las segundas partículas conductoras basado en el peso total del segundo material compuesto de polímero conductor. Cuando las segundas partículas conductoras comprenden AgS, el segundo material compuesto de polímero conductor comprende preferiblemente del 30 al 40% en peso de las segundas partículas conductoras basado en el peso total del segundo material compuesto de polímero conductor. Cuando las segundas partículas conductoras comprenden GNP, el segundo material compuesto de polímero conductor comprende preferiblemente del 10 al 30% en peso de las segundas partículas conductoras basado en el peso total del segundo material compuesto de polímero conductor, más preferiblemente del 15 al 25% en peso, incluso más preferiblemente de 17 a 19% en peso, aún más preferiblemente aproximadamente 18% en peso. Los niveles más altos de las segundas partículas conductoras pueden dar como resultado una baja intensidad de PTC desfavorable. Los niveles más altos de las segundas partículas conductoras pueden dar como resultado mayores costos de fabricación. Además, se puede reducir la flexibilidad del núcleo de calefacción.

- 35 El polímero de la primera matriz polimérica y/o el polímero de la segunda matriz polimérica comprenden un plastómero y/o un elastómero. Dichas especies pueden aumentar la flexibilidad del primer y segundo material compuesto de polímeros conductores, haciendo así que el elemento de calefacción sea más adecuado para su incorporación en un calentador que requiere flexibilidad tal como, por ejemplo, un calentador de tambor o un calentador de traxas. El término "elastómero", como se usa en el presente documento, abarca una familia de polímeros que exhiben un comportamiento gomoso a temperatura ambiente y que tienen una temperatura de transición vítrea de menos de 20°C, más típicamente de -150°C a -50°C. Los elastómeros típicamente comprenden largas cadenas de polímeros, y típicamente contienen al menos algo de reticulación química. El término "plastómero" como se usa en el presente documento abarca un elastómero termoplástico, es decir, un elastómero que puede procesarse a través de la masa fundida. Los plastómeros contienen típicamente reticulación física en lugar de reticulación química, lo que significa que la reticulación puede desaparecer al calentar, pero reformarse al enfriar, permitiendo así el procesamiento del polímero en estado fundido.

- 45 El plastómero comprende preferiblemente un plastómero basado en olefina o un plastómero basado en poliuretano (TPU). Tales plastómeros exhiben niveles ventajosos de flexibilidad y procesabilidad. Un ejemplo de plastómero disponible comercialmente adecuado para usar en la presente invención es Lubrizol Estane® 58437.

- 50 El elastómero comprende preferiblemente un elastómero reticulado. Tales elastómeros exhiben niveles ventajosos de flexibilidad.

El polímero de la primera matriz polimérica y/o el polímero de la segunda matriz polimérica pueden comprender polietileno de alta densidad (HDPE). Un HDPE disponible comercialmente adecuado para su uso en la presente invención es Rigidex® HD5218EA. El HDPE puede proporcionar una transición brusca en el punto de fusión (y, por lo tanto, una temperatura de conmutación estable), y puede contribuir al gran PTC.

El polímero de la primera matriz polimérica y/o el polímero de la segunda matriz polimérica se pueden elegir para ajustar la temperatura máxima que puede alcanzar el elemento de calefacción. Por ejemplo, cuando se requiere una temperatura de conmutación más alta, un polímero con una temperatura de fusión/temperatura de transición vítrea/temperatura de reblandecimiento más alta se puede seleccionar. Alternativamente, cuando se requiere una temperatura de conmutación más baja, se puede seleccionar un polímero con una temperatura de fusión/temperatura de transición vítrea/temperatura de reblandecimiento más baja. Por ejemplo, el uso de HDPE puede generar una temperatura máxima de alrededor de 130°C, mientras que el uso de TPU puede generar una temperatura máxima de alrededor de 120°C. El polímero de la segunda matriz polimérica exhibe típicamente más control sobre la temperatura que el polímero de la primera matriz polimérica. En consecuencia, para ajustar la temperatura máxima que puede alcanzar el elemento de calefacción, la selección del polímero de la segunda matriz polimérica es más importante que la selección del polímero de la primera matriz conductora.

El polímero de la primera matriz de polímero y/o el polímero de la segunda matriz de polímero pueden comprender una mezcla de polímeros. Los componentes particulares de la mezcla de polímeros se pueden elegir para ajustar la temperatura máxima que puede alcanzar el elemento de calefacción. La mezcla de polímeros puede comprender, por ejemplo, uno o más polímeros termoplásticos (p. ej. HDPE) y/o uno o más elastómeros termoplásticos (p. ej. TPU). La mezcla de polímeros puede comprender, por ejemplo, uno o más de HDPE, estireno etileno butileno estireno (SEBS, ej. p. Kraton FG1901 G - un copolímero tribloque transparente y lineal basado en estireno y etileno/butileno con un contenido de poliestireno del 30%), copolímeros de propileno-etileno (PPE, por ejemplo, los plastómeros y elastómeros VERSIFY™ 2200) y TPU (por ejemplo, Estane® 58437 - un poliuretano termoplástico a base de poliéster aromático). Nuevamente, es la identidad de la segunda matriz polimérica la que exhibe un mayor efecto sobre la temperatura máxima en comparación con la identidad de la primera matriz polimérica.

En una realización preferida, la mezcla de polímeros de la primera matriz de polímeros y/o la mezcla de polímeros de la segunda matriz de polímeros puede comprender un polímero termoplástico y un elastómero termoplástico. En una realización preferida, la mezcla polimérica de la primera matriz polimérica y/o la segunda matriz polimérica (preferiblemente al menos la segunda matriz polimérica) comprende HDPE y uno o más de SEBS, TPU y PPE. En una realización particularmente preferida, la mezcla polimérica de la primera matriz polimérica y/o la segunda matriz polimérica (preferiblemente al menos la segunda matriz polimérica) comprende HDPE y PPE. La adición de SEBS, TPU y/o PPE al HDPE puede mejorar la flexibilidad del elemento de calefacción. También puede ayudar a ajustar la temperatura máxima del elemento de calefacción. En estas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende preferiblemente hasta 65% en peso de SEBS, TPU y/o PPE, más preferiblemente de 10 a 60% en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 55% en peso, aún más preferiblemente de 45 a 55% en peso. En una realización particularmente preferida, la mezcla de polímeros comprende aproximadamente 50% en peso. SEBS, TPU y/o PPE. Los niveles más bajos pueden exhibir solo un aumento limitado en la flexibilidad del elemento de calefacción. Los niveles más altos pueden exhibir una caída desfavorable en la propiedad de calefacción Joule.

La mezcla de polímeros puede ser una mezcla de polímeros binarios o una mezcla de polímeros terciarios. También son posibles mezclas de polímeros que comprenden un mayor número de polímeros. Los polímeros de la mezcla de polímeros pueden ser miscibles o inmiscibles. Los polímeros inmiscibles pueden dar como resultado una mezcla co-continua. Alternativamente, los polímeros inmiscibles pueden exhibir una mezcla "en forma de gota", es decir, con un polímero presente como la fase continua y otro polímero disperso dentro de la fase continua como "gotas".

Cuando la primera y/o segunda matriz polimérica comprende una mezcla polimérica, las partículas conductoras correspondientes pueden dispersarse, por ejemplo, en solo uno de los polímeros de la mezcla polimérica, y/o en más de un polímero de la mezcla polimérica, y/o en todos los polímeros de la mezcla de polímeros, y/o en las interfaces entre los polímeros de la mezcla de polímeros. Cuando la mezcla de polímeros es una mezcla de polímeros binaria, típicamente las partículas conductoras se dispersan en ambos polímeros de la mezcla de polímeros.

En una realización, el núcleo de calefacción comprende:

un primer material compuesto de polímero conductor adicional, y el segundo material compuesto de polímero conductor se intercala entre los dos primeros materiales compuestos de polímero conductor; o

un segundo material compuesto de polímero conductor adicional, y el primer material compuesto de polímero conductor se intercala entre los dos segundos materiales compuestos de polímeros conductores.

Preferiblemente, el núcleo de calefacción comprende un primer material compuesto de polímero conductor adicional, y el segundo material compuesto de polímero conductor se intercala entre los dos primeros materiales compuestos de polímero conductor.

La disposición de "intercalado" del primer y segundo materiales compuestos de polímeros conductores puede tomar la forma de, por ejemplo, una lámina o un cable. En forma de "lámina", el(los) primer(os) material(es) compuesto(s) de polímero conductor y el(los) segundo(s) material(es) compuesto(s) de polímero conductor (pueden estar a lo largo del eje alargado (es decir, plano) de la lámina. En forma de "cable", el(los) primer(os) material(es) compuesto(s) de

polímero conductor y el(los) segundo(s) material(es) compuesto(s) de polímero conductor pueden estar perpendiculares al eje alargado del cable.

En forma de "lámina", la lámina puede ser flexible y/o plana y puede incorporarse ventajosamente en una camisa de calefacción. En forma de "cable", el cable puede tener la forma de un cable calefactor de traza.

- 5 El primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor pueden variar en sus espesores relativos (en la dirección del plano en el que se sientan ambos electrodos). La reducción del grosor del segundo material compuesto de polímero conductor puede reducir el peso del elemento de calefacción y también puede hacer que el elemento de calefacción se caliente más rápidamente. Por ejemplo, cuando el segundo material compuesto de polímero conductor se intercala entre los dos primeros compuestos de polímero conductor, las relaciones de espesor son preferiblemente, por ejemplo, 1-1-1 de 2-1-2 en lugar de, por ejemplo, 1-2-1.

En una realización particularmente preferida:

las primeras partículas conductoras comprenden nanotubos de carbono,

el polímero de la primera matriz polimérica comprende poliuretano termoplástico,

- 15 la primera matriz polimérica comprende del 3 al 8% en peso de las primeras partículas conductoras,

las segundas partículas conductoras comprenden esferas de vidrio recubiertas de plata y/o hojuelas de plata que tienen una dimensión más larga de 40 a 60 μm ,

el polímero de la segunda matriz polimérica comprende poliuretano termoplástico, y

la primera matriz polimérica comprende del 30 al 40% en peso de las segundas partículas conductoras.

- 20 En una realización particularmente preferida:

las primeras partículas conductoras comprenden nanotubos de carbono,

el polímero de la primera matriz polimérica comprende HDPE,

la primera matriz polimérica comprende del 3 al 8% en peso de las primeras partículas conductoras,

las segundas partículas conductoras comprenden GNP,

- 25 el polímero de la segunda matriz polimérica comprende HDPE, y

la primera matriz polimérica comprende del 10 al 30% en peso de las segundas partículas conductoras.

En esta realización preferida, la segunda matriz polimérica preferiblemente comprende además uno o más de SEBS, TPU y PPE, más preferiblemente PPE, incluso más preferiblemente de 45 a 55% en peso de PPE

- 30 En una realización preferida, el elemento de calefacción es un interruptor térmico. Cuando se incorpora a un circuito, el interruptor térmico puede permitir que la corriente pase cuando el elemento de calefacción esté a cierta temperatura, pero luego evitar que la corriente pase a temperaturas más altas. Esto puede servir para evitar el sobrecalentamiento de los componentes electrónicos conectados en serie al interruptor en un circuito. También puede servir para controlar la salida de calor de un calentador eléctrico convencional, es decir, apagando el calentador cuando se alcanza una temperatura particular.

- 35 Cuando el componente electrónico es un interruptor térmico, es probable que el elemento de calefacción sea más pequeño que cuando se usa como cuerpo principal de un calentador de contenedor o una camisa calefactora (es decir, cuando el elemento de calefacción es un "elemento de calefacción"). Esto se debe a que el interruptor no necesitaría ser sustancialmente coextensivo con una superficie, eje o plano del calentador o camisa de calefacción.

- 40 El interruptor de temperatura térmica puede ser capaz de obtener clasificaciones de corriente muy superiores a los niveles disponibles en los interruptores de semiconductores del estado de la técnica. Esto puede ser útil para el control o para la protección contra sobretemperatura. El interruptor se puede usar en diversas aplicaciones industriales exigentes, ya sea que existan o no riesgos de explosión debido a la presencia de gases o polvos.

- 45 Los interruptores "bimetálicos" electromecánicos existentes se utilizan actualmente en la mayoría de las aplicaciones comerciales (hasta una clasificación de hasta 25 amperios) seleccionados principalmente por razones de costo, pero no son confiables para el uso industrial general debido al desgaste mecánico y construcción ligera de la carcasa. Los sensores semiconductores (termistor) de detección de calor muy pequeños a menudo se incorporan en equipos domésticos, como motores de lavadoras y aspiradoras, pero estos se basan en placas de circuitos electrónicos externos para determinar el punto de conmutación y desconectar la energía a través de un dispositivo interruptor adicional.

Las limitaciones de la clasificación actual y la fiabilidad mecánica de los interruptores de la técnica anterior pueden resolverse mediante el uso del interruptor descrito en este documento. La carga y el relleno de carbono se pueden ajustar para acomodar una mayor conmutación de corriente, mientras que el punto de conmutación de temperatura se puede formular en un amplio rango de hasta 130°C.

- 5 El interruptor puede fabricarse como una lata de dos cables, o en una orientación de lámina plana, o incluso como un cable flexible. El primer y/o segundo material compuesto de polímero conductor puede ser como se describe en el documento WO2016 /012762.

El uso de dicho interruptor en un sistema de calefacción puede aumentar la seguridad del sistema de calefacción. Dado que el núcleo es flexible, no hay compromiso de una medición de temperatura de superficie de ninguna manera. Esto es particularmente importante cuando el interruptor se usa en un calentador flexible. Esto se debe a que, cuando se usa con calentadores flexibles, incluso un pequeño sensor rígido puede causar imprecisiones en la medición de temperatura.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un circuito que comprende el interruptor térmico descrito aquí y un componente electrónico, en el que el interruptor térmico y el componente electrónico están conectados en serie.

- 15 El componente electrónico puede seleccionarse, por ejemplo, de un motor, una bomba, un calentador y una placa de circuito electrónico con componentes que potencialmente generan calor en uso, como, por ejemplo, un diodo y un LED, una bombilla, un transistor y un dispositivo de estado sólido.

Preferiblemente, el circuito comprende dos o más de los interruptores térmicos y dos de más componentes electrónicos, en el que cada interruptor térmico está conectado en serie a uno o más componentes electrónicos y en el que los dos o más elementos calefactores están conectados en paralelo.

En dicho circuito, solo el componente que experimenta una falla (como el sobrecalentamiento) se desconectaría.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un calentador de recipiente que comprende el elemento de calefacción descrito aquí.

- 25 El calentador de contenedores puede tener una capacidad de 20 a 2000 litros. El calentador de contenedor puede tener una forma generalmente cilíndrica. Alternativamente, el calentador de contenedor puede tener una forma generalmente prismática con una base rectangular. La forma prismática puede tener esquinas curvas.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una camisa de calefacción que comprende el elemento de calefacción como se describe en el presente documento. La camisa de calefacción es preferiblemente una camisa de calefacción flexible. Debido a la flexibilidad del compuesto de polímero conductor, la camisa de calefacción flexible puede ser ventajosamente capaz de enrollarse sobre sí misma como un colchón de camping, o al menos doblarse sobre sí misma para que pueda almacenarse entre usos. Típicamente, esto puede no causar daños al compuesto de polímero conductor durante la vida normal de la camisa, que normalmente se espera que sea de varios años. Típicamente, la flexibilidad del compuesto de polímero conductor permite que la camisa de calefacción flexible se pliegue sobre sí misma, p. ej. para formar un tubo al menos. Esto puede permitir que la camisa de calefacción flexible caliente eficazmente un elemento a calentar, como, por ejemplo, una tubería.

La camisa de calefacción flexible puede comprender una capa de aislamiento térmico y/o una o más capas protectoras externas que cubren el compuesto de polímero conductor. Con las capas adicionales, la camisa de calefacción flexible tiene típicamente un espesor de 5 a 25 mm. Incluso con tales capas adicionales, debido a la flexibilidad del compuesto de polímero conductor, la camisa de calefacción flexible aún puede ser capaz de doblarse sobre sí misma. En una realización típica, cuando el compuesto de polímero conductor se ensambla en una camisa de calefacción terminada de un espesor típicamente de 5 a 25 mm que incluye capas de aislamiento/adicionales, el producto terminado se puede plegar sobre sí mismo para almacenarlo sin dañar significativamente el calentador, sin embargo, muchas veces esta acción se realiza. La camisa de calefacción flexible es típicamente capaz de plegarse sobre sí misma al menos 100 veces, más típicamente al menos 500 veces, incluso más típicamente al menos 1000 veces, aún más típicamente al menos 10000 veces sin causar daños significativos al material compuesto de polímero conductor.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un calentador de trazas que comprende el elemento de calefacción descrito aquí.

- 50 En otro aspecto, la presente invención proporciona un interruptor térmico que comprende un núcleo dispuesto entre un par de electrodos, el núcleo comprende:

un primer material compuesto de polímero conductor que comprende primeras partículas conductoras dispersas en una primera matriz de polímero, teniendo las primeras partículas conductoras una relación de aspecto mayor que 100; y

un segundo material compuesto de polímero conductor que comprende segundas partículas conductoras dispersas en una segunda matriz de polímero, las segundas partículas conductoras tienen una relación de aspecto de 1 a 100 y una dimensión más larga de más de 10 μm , en el que el primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor está dispuesto en serie entre el par de electrodos.

5 Las características preferibles y opcionales del primer aspecto se aplican también a este aspecto.

Una descripción de las figuras no limitantes adjuntas aquí es la siguiente:

La Figura 1 es un esquema de un calentador de trazas de la técnica anterior.

La Figura 2 es un esquema del efecto PTC para un CPC.

10 La figura 3 muestra un esquema de un elemento de calefacción de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 4 muestra los resultados de las pruebas de intensidad de PTC de una muestra del Ejemplo 1.

La Figura 5 muestra los resultados de la prueba de umbral de percolación y la prueba de intensidad de PTC de muestras del Ejemplo comparativo 1.

La Figura 6 muestra curvas de percolación de muestras de acuerdo con el Ejemplo 2.

15 La Figura 7 muestra comportamientos pirorresistivos de muestras de acuerdo con el Ejemplo 2.

La figura 8 muestra comportamientos pirorresistivos de conjuntos de series de tres componentes de acuerdo con el ejemplo 2.

La Figura 9 muestra el rendimiento de calefacción en julios de los conjuntos de series de tricomponentes del Ejemplo 2.

20 La Figura 10 muestra esquemas, comportamientos de calefacción de Joule e imágenes IR de diversos compuestos del Ejemplo 2.

La Figura 11 muestra los resultados de las mediciones de flexibilidad de diversos compuestos del Ejemplo 2.

La Figura 12 muestra imágenes SEM de diversas muestras del Ejemplo 3.

La Figura 13 muestra las propiedades de conductividad eléctrica de diversas muestras del Ejemplo 3.

25 La Figura 14 muestra los resultados de las pruebas de intensidad de PTC de muestras del Ejemplo 3.

Con referencia a la Figura 3, se muestra un elemento de calefacción autorregulador A que comprende un núcleo calefactor B dispuesto entre un par de electrodos C, comprendiendo el núcleo calefactor B: un primer material compuesto de polímero conductor D que comprende primeras partículas conductoras E dispersas en un primer matriz de polímero F, las primeras partículas conductoras que tienen una relación de aspecto mayor que 100; y un
30 segundo material compuesto de polímero conductor G que comprende segundas partículas conductoras H dispersas en una segunda matriz de polímero I, las segundas partículas conductoras H tienen una relación de aspecto de 1 a 100 y una dimensión más larga de más de 10 μm , en la que el primer material compuesto de polímero conductor D y el segundo material compuesto de polímero conductor G están dispuestos en serie entre el par de electrodos. Los dos rellenos pueden formar redes continuas (conductoras).

35 La invención se describirá ahora en relación con los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Los elementos calefactores se prepararon como sigue.

40 Las muestras compuestas de la serie de triple sección se fabricaron utilizando TPU (Lubrizol Estane® 58437, densidad 1.19 g/cm³) como matriz polimérica, MWCNT (Nanocyl S.A. Producto No. C7000) y esferas de vidrio recubiertas de plata (AgS) con diámetro medio de 50 micras (Potters Industries Ltd.) como relleno conductor. Todos los gránulos de TPU se secan durante la noche a 80°C antes de combinarlos.

45 El proceso de combinación en estado fundido se usó para dispersar los rellenos (AgS y CNT) en la matriz polimérica. Para tener una buena dispersión de AgS y, mientras tanto, evitar el daño de la superficie de plata en el AgS, se utilizó una miniextrusora de doble tornillo DSM X'plore 15 (Países Bajos) para producir el compuesto con una velocidad de tornillo de 50 rpm, temperatura de procesamiento de 200°C, y un tiempo de residencia de 5 minutos en atmósfera de flujo de gas nitrógeno. La cantidad deseada de CNT (5% en peso) se mezcló con TPU por el mezclador de doble tornillo del Dr. Collin (ZK35, 35 mm). El rendimiento fue de 2 kg/h, con una velocidad de tornillo de 50 rpm y una temperatura que oscila entre 190°C y 220°C en 8 zonas de calefacción. El material compuesto se

recogió directamente en un baño de agua para su consolidación y se granuló en línea después de eliminar el exceso de agua con una cuchilla de aire. Los materiales compuestos de CNT/TPU al 5% en peso se usan como lote maestro para diluir en una concentración más baja usando el mini extrusor de doble tornillo DSM X'plore 15 con la misma condición de procesamiento que el material compuesto de AgS/TPU.

5 Los hilos compuestos producidos se cortaron en gránulos y se moldearon por compresión en una barra de muestra con una dimensión de 28 mm x 10 mm x 2 mm usando la prensa caliente Collin P300E (Alemania), a 220°C durante 5 minutos. Dos piezas de malla de cobre (abertura de 0.263 mm y diámetro de alambre de 0.16 mm) se preembutieron en ambos lados de la muestra como electrodo para la prueba eléctrica durante el prensado en caliente.

10 Las muestras en serie se fabricaron cortando la longitud deseada de cada sección, fundiendo y combinando las secciones.

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) fueron tomadas por un FEI Inspector-F, se examinaron tanto el área de la sección transversal como el área interfacial entre los CNT/TPU y AgS/TPU (sumergidos en nitrógeno líquido durante 5 minutos y luego fracturados). El oro pulverizado se aplicó en la superficie antes de la imagen.

15

La conductividad de todas las muestras se midió mediante una medición simple de dos puntos con una combinación de un picómetro (Keithley 6485) y una fuente de voltaje de CC (Agilet 6614C). Se midieron un mínimo de 5 muestras para el punto de datos de conductividad. La prueba de PTC se realizó también en las muestras rectangulares sometidas a cierto perfil de calefacción en el horno, mientras que la conductividad, el tiempo y la temperatura de la muestra se monitorizaron simultáneamente. En la Figura 4 se muestran resultados de ejemplo de la prueba PTC (ciclo 1: arriba, ciclo 2: medio, ciclo 3: abajo - CNT-AgSm-CNT, relación de longitud 1:1:1, parte media de aproximadamente 10 mm). Se puede ver que el elemento de calefacción exhibió una alta intensidad de PTC (alrededor de 7-8 órdenes de magnitud, similar al AgS/TPU puro - vea el ejemplo comparativo a continuación) con un umbral de percolación bajo.

20

25 Cambiar la relación de longitud de los diferentes materiales compuestos no cambia el resultado ni invirtió la posición de los dos materiales compuestos.

Ejemplo comparativo 1

La Figura 5 muestra los resultados de conductividad vs. carga de relleno y resistividad vs. temperatura para dos materiales compuestos poliméricos conductores de ejemplo de referencia: (i) que contiene solo CNT dispersados en TPU, y (ii) que contiene solo esferas de plata dispersas en TPU. Los resultados indican que CPC (i) exhibió un umbral de percolación bajo (0.5 - 1% en peso) pero pequeña intensidad de PTC (<1), mientras que CPC (ii) exhibió un umbral de percolación alto (35 - 40% en peso) pero grande Intensidad de PTC (7 - 8 órdenes de magnitud). En la clave de la gráfica del lado inferior izquierdo, las líneas son (de arriba a abajo): primer ciclo, segundo ciclo, tercer ciclo, cuarto ciclo.

30

Ejemplo 2

Materiales:

	Material	Nombre Comercial	Información
Polímero	Poliuretano termoplástico (TPU)	Lubrizol Estane® 58437	Densidad 1.19 gcm ⁻³
	Polietileno de alta densidad (HDPE)	Rigidex® HD5218EA	Densidad 0.952 gcm ⁻³
Carga conductora	Nanotubos de carbono multipared (MWCNT)	Nanocyl S.A. Producto No. C7000	Diámetro promedio de 9.5 nm, pureza del carbono 90%
	Esferas de vidrio recubiertas con plata (AgS)	Potters Industries Ltd.	Diámetro promedio de 50 µm
	Nanoplaquetas de grafeno (GNPs)	xGnP® Grado M	Diámetro de partícula promedio de 15 µm, densidad 2.2 gcm ⁻³ , contenido de carbono >99.5%

Todos los polímeros están en forma de gránulos y se secan durante la noche a 80°C antes de combinarlos.

Preparación de la muestra:

La composición de fusión de doble tornillo se empleó para lograr un buen nivel de dispersión para ambas cargas (AgS y CNT) dentro de la matriz polimérica. Con el fin de evitar daños en el recubrimiento de plata en las partículas de AgS durante la composición, se utilizó una miniextrusora DSM X'plore (Países Bajos) corrotativa 15 para producir el material compuesto, con una velocidad de rotación moderada a 50 rpm durante 5 minutos, a una temperatura de 200°C y bajo atmósfera de nitrógeno. Los CNT (5% en peso) se combinaron con TPU usando un mezclador de doble tornillo Dr. Collin (Alemania) (ZK35 con una longitud de tornillo de 32 L/D). El rendimiento fue de 2 kg/h, utilizando una velocidad de tornillo de 50 rpm, y una temperatura que oscila entre 190°C y 220°C en 8 zonas de calefacción. El material compuesto de TPU/CNT producido (5% en peso) se usó como lote maestro que se diluyó en las concentraciones deseadas usando la miniextrusora DSM X'plore 15 con las mismas condiciones de procesamiento suaves utilizadas para los materiales compuestos de TPU/AgS. Los hilos compuestos que se produjeron se cortaron en gránulos y se moldearon por compresión en muestras en forma de barra con dimensiones de 30 mm x 10 mm x 2 mm, utilizando una prensa en caliente Dr. Collin P300E, a 220°C durante 5 min y 60 bar de presión. Dos piezas de malla de cobre (abertura de 0.263 mm y diámetro de alambre de 0.16 mm) fueron incrustadas en ambos lados de la muestra durante el moldeo por compresión para su uso como electrodos. Las muestras en serie y paralelas se fabricaron cortando las longitudes deseadas de cada compuesto y soldando en caliente las secciones de compuesto cortadas juntas usando el mismo equipo de moldeo por compresión.

Caracterización:

Se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM) (FEI Inspector-F, Países Bajos) para examinar la morfología de las secciones transversales de la muestra, así como el área interfacial entre TPU/CNT y TPU/AgS, con el objetivo de caracterizar la interacción filtro-relleno, relleno-polímero y compuesto-compuesto. La fractura frágil se indujo sumergiendo las muestras en el nitrógeno líquido durante 5 minutos. Todas las superficies analizadas fueron pulverizadas con oro antes de la imagen.

El comportamiento pirorresistivo de todas las muestras se probó con un aparato que consta de un horno con temperatura controlada (velocidad de calentamiento de 2°C/min) y una unidad de medición de resistencia de dos puntos, obtenida combinando un picómetro (Keithley 6485) con una fuente de voltaje CC (Agilent 6614C).

El termopar se colocó cerca de la muestra, pero sin tocarla, para garantizar una lectura precisa. Se aplicó un voltaje constante (1V) durante los ciclos de calefacción y enfriamiento en las muestras rectangulares, mientras que la corriente y la temperatura se monitorizaron y registraron simultáneamente.

Para evaluar el comportamiento de calefacción Joule de los compuestos de la serie, se aplicó voltaje directo a la muestra mientras dos cámaras infrarrojas térmicas (FLIR A35 y E40) registraron imágenes térmicas durante la calefacción.

Para examinar la mayor flexibilidad de las muestras producidas, la resistencia eléctrica se midió in situ durante las pruebas de flexión en el conjunto de la serie tricomponente. La muestra se dobló alrededor de un objeto cilíndrico aislante con radio conocido mientras se medía y registraba la resistencia eléctrica.

Curva de percolación:

Las curvas de percolación se muestran en la Figura 6 de: a) materiales compuestos de TPU/CNT que muestran un umbral de percolación (ϕ_c) relativamente bajo de 0.32% en peso, calculado ajustando los datos experimentales con la Ecuación 2 (recuadro); y b) materiales compuestos de TPU/AgS que muestran un fuerte comportamiento de "encendido y apagado" en la conductividad eléctrica en correspondencia con el umbral de percolación.

PTC de sistemas de monollenado:

Los comportamientos pirorresistivos se muestran en la Figura 7 de: a) materiales compuestos de TPU/CNT (5% en peso (cuadrados rellenos) y 0.4% en peso (cuadrados abiertos)), que muestran un ligero efecto NTC en ambas cargas; b) materiales compuestos de TPU/AgS (45% en peso (cuadrados rellenos) y 50% en peso (cuadrados abiertos)), con un claro efecto PTC a temperatura similar.

Los sistemas conectados en paralelo y en serie:

c) y d) de la Figura 7 muestran la resistividad eléctrica predicha (símbolos) y medida experimentalmente (líneas) de los materiales compuestos TPU/AgS - TPU/CNT en conexión en paralelo y en serie, respectivamente, en función de la temperatura. El material compuesto de TPU/AgS (45% en peso), el material compuesto de TPU/CNT (5% en peso) y el material compuesto de TPU/CNT (0.4% en peso) se denominan R1, R2 y R3, respectivamente. (Las líneas discontinuas replican la resistividad de los materiales compuestos de TPU/CNT, 5% en peso y 0.4% en peso en c y d, respectivamente). Se ha obtenido una excelente concordancia entre los datos experimentales y el comportamiento pirorresistivo predicho.

Conjunto de serie de tres componentes con diferente longitud de unidad de conmutación:

Los comportamientos piroresistivos del conjunto de serie tricomponente se muestran en la Figura 8: a) con tres relaciones representativas de longitud de unidad de conmutación (materiales compuestos de TPU/AgS) en la sección media (2:1:2 (cuadrados), 1:1:1 (triángulos) y 1:2:1 (círculos)); y b) tres ciclos de calefacción repetidos en la muestra de la serie tricomponente con la porción de unidad de conmutación más pequeña (2:1:2), que muestra una buena repetibilidad de los sistemas presentados (ciclo 1: diamantes, ciclo 2: estrellas, ciclo 3: triángulos).

Comportamiento de calefacción Joule:

El rendimiento de calefacción Joule del conjunto de la serie tricomponente con una relación diferente de material compuesto de HDPE/GNP como la parte de conmutación se muestra en la Figura 9: a) La energía eléctrica cambia con el aumento de la temperatura y se estabiliza a la temperatura de conmutación PTC, lo que indica que no se producirá más calefacción (2-1-2: cuadrados, 1-2-1: círculos); b) La resistividad aumenta con la calefacción eléctrica para ambos conjuntos, y también muestra la resistividad final estable a temperatura autorreguladora (1-1-1: cuadrados, 1-2-1: círculos). Las diferencias iniciales de resistividad se observan con la relación de dos unidades de conmutación, lo que indica una velocidad de calefacción diferente.

Las ilustraciones, los comportamientos de calefacción de Joule y las imágenes IR se muestran en la Figura 10 de: El material compuesto de TPU/AgS alcanzó 60 C después de 60 min (a y b); El material compuesto de TPU/CNT alcanzó más de 150 C después de 15 min (c y d); Conjunto de serie tricomponente estructurado en sándwich con TPU/AgS como unidad de conmutación que se estabilizó a 110 C (e, f y g); Conjunto de serie lineal tricomponente con HDPE/GNP como parte de conmutación, que muestra la universalidad del diseño actual con dos relaciones de longitud de unidad de conmutación (1:1:1 y 1:2:1) (h, i y j). La calefacción uniforme de las muestras mediante calefacción Joule fue confirmada por las imágenes IR.

Medida de flexibilidad:

La Figura 11 muestra: a) Ilustración del conjunto de la serie tricomponente basada en la matriz de TPU, b) cambio de resistencia relativa del conjunto de la serie tricomponente al doblar en diferentes radios de curvaturas, lo que confirma la buena flexibilidad y fiabilidad de los materiales compuestos presentados. Tanto c) como d) demuestran la flexibilidad del espécimen y la imagen IR bajo calefacción Joule.

Ejemplo 3: mezclas de polímeros

Materiales:

Los plastómeros y elastómeros PPE - VERSIFY™ 2200 son una familia versátil de copolímeros especiales de propileno-etileno.

Kraton - FG1901 G es un copolímero tribloque transparente y lineal basado en estireno y etileno/butileno con un contenido de poliestireno del 30%.

TPU - Estane® 58437 es un Poliuretano termoplástico (TPU) a base de poliéster aromático 85A.

Morfología:

Las imágenes SEM en la Figura 12 a continuación indican que la ubicación de los GNP en la matriz polimérica.

a). 12% en peso de GNP en matriz de HDPE. Directamente diluido de la tanda maestra en Mini Extrusora (ME).

b). 12% en peso de GNP en mezclas de HDPE/PPE. Mezclado agregando PPE a la tanda maestra en ME. Según la imagen, parece que el GNP prefiere permanecer en la fase HDPE.

c). 12% en peso de GNP en mezclas de Kraton/PPE. Mezclado agregando Kraton en la tanda maestra en ME. El Kraton se mantiene más compatible con HDPE y no hay separación de fases.

d) 12% en peso de GNP en mezclas de TPU/HDPE. Mezclado agregando TPU a la tanda maestra en ME. Se puede ver que la mayoría de los GNP aún permanecen en la fase HDPE. Sin embargo, algunos de ellos migran a la fase TPU.

Propiedad eléctrica:

la Figura 13 muestra la conductividad eléctrica de diferentes concentraciones de material compuesto de HDPE/GNP y mezclas de polímeros/material compuesto de GNP (PPE: cuadrados, Kraton: círculos, TPU: triángulos).

El umbral de percolación del material compuesto HDPE/GNP es 8.8% en peso (4.0% en vol.). Al agregar la misma cantidad de segundo polímero (PPE, Kraton y TPU) en la tanda maestra, las mezclas muestran diferentes niveles de conductividad. Las mezclas de PPE muestran la conductividad más alta, mientras que las mezclas de kraton muestran la mayor caída de conductividad. Esto puede correlacionarse con la morfología de las mezclas, de acuerdo con las vías conductoras de GNP.

Comportamiento de PTC:

El comportamiento PTC de varios materiales compuestos se muestra en la Figura 14. Las gráficas se refieren a materiales compuestos que comprenden GNP (arriba a la izquierda; cuadrados: 12%, círculos: 15%, estrellas: 18%, triángulos: 22%, diamantes: 24%), PPE (arriba a la derecha; cuadrados: 10%, círculos: 20%, estrellas: 35%, triángulos: 50%), Kraton (abajo a la izquierda; cuadrados: 10%, círculos: 20%, estrellas: 35%, triángulos: 50%) y TPU (abajo a la derecha; cuadrados: 10%, círculos: 20%, estrellas: 35%, triángulos: 50%). La intensidad PTC del material compuesto HDPE/GNP es mayor con un menor contenido de relleno, se han observado más de 3 órdenes de cambio de resistividad desde 18% en peso de material compuesto de HDPE relleno de GNP. Las mezclas de PPE muestran la característica más atractiva de diferentes cargas de relleno. El comportamiento PTC de cada contenido de relleno muestra una tendencia bastante similar, mientras que la intensidad también es de aproximadamente 3 órdenes de magnitud. Las mezclas de Kraton han sido influenciadas más cuando la carga de relleno disminuye. El nivel de conductividad inicial de las mezclas de Kraton cambia más que los materiales compuestos de HDPE/GNP. El comportamiento PTC de las mezclas de TPU se asienta en el medio de estas dos mezclas.

Estas observaciones interesantes pueden estar relacionadas con la ubicación del relleno y la morfología de la mezcla de polímeros. La descripción detallada anterior se ha proporcionado a modo de explicación e ilustración, y no pretende limitar el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Muchas variaciones en las realizaciones actualmente preferidas ilustradas aquí serán evidentes para un experto en la técnica y permanecerán dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un elemento de calefacción autorregulante que comprende un núcleo de calefacción (B) dispuesto entre un par de electrodos (C), el núcleo de calentamiento (B) comprende: un primer material compuesto de polímero conductor (D) que comprende primeras partículas conductoras (E) dispersadas en una primera matriz de polímero (F);
5 y
un segundo material compuesto de polímero conductor (G) que comprende segundas partículas conductoras (H) dispersadas en la segunda matriz polimérica (I), las segundas partículas conductoras (H) tienen una relación de aspecto de 1 a 100 y una dimensión más larga mayor de 10 μm ,
10 caracterizado porque las primeras partículas conductoras tienen una relación de aspecto mayor de 100 y el primer material compuesto de polímero conductor y el segundo material compuesto de polímero conductor están dispuestos en serie entre el par de electrodos.
2. El elemento de calefacción de la reivindicación 1 en el que:
el núcleo de calefacción tiene una intensidad de coeficiente de temperatura positiva mayor de 1, preferiblemente mayor de 3, más preferiblemente mayor de 5, aún más preferiblemente mayor de 6; y/o
15 las primeras partículas conductoras comprenden nanotubos de carbono; y/o
las primeras partículas conductoras tienen una relación de aspecto mayor de 150, preferiblemente mayor de 500, más preferiblemente mayor de 1000; y/o
20 el primer material compuesto de polímero conductor comprende de 0.1 a 10% en peso de las primeras partículas conductoras basadas en el peso total del primer material compuesto de polímero conductor, preferiblemente de 0.5 a 10% en peso basado en el peso total del primer material compuesto de polímero conductor, más preferiblemente de 0.5 a 5% en peso de las primeras partículas conductoras basadas en el peso total del primer material compuesto de polímero conductor, aún más preferiblemente de 2 a 3% en peso de las primeras partículas conductoras basadas en el peso total del primer material compuesto de polímero conductor; y/o
las segundas partículas conductoras comprenden esferas y/u hojuelas; y/o
25 las segundas partículas conductoras comprenden una o más de partículas de plata y partículas de vidrio recubiertas con plata; y/o
las segundas partículas conductoras comprenden nanopartículas conductoras y/o
las segundas partículas conductoras tienen una relación de aspecto de 1 a 10; y/o
30 las segundas partículas conductoras tienen una dimensión más larga de desde 20 a 150 μm , preferiblemente de 40 a 60 μm .
3. El elemento de calefacción de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que el segundo material compuesto de polímero conductor comprende de 10 a 60% en peso de las segundas partículas conductoras basadas en el peso total del material compuesto de polímero conductor, preferiblemente de 30 a 40% en peso de las segundas partículas conductoras basadas en el peso total del segundo material compuesto de polímero conductor.
- 35 4. El elemento de calefacción de cualquier reivindicación precedente, en el que el polímero de la primera matriz de polímero y/o el polímero de la segunda matriz de polímero comprende un plastómero y/o un elastómero.
5. El elemento de calefacción de la reivindicación 4, en el que el plastómero es un plastómero basado en olefina o un plastómero basado en poliuretano.
- 40 6. El elemento de calefacción de la reivindicación 4 o reivindicación 5, en el que el elastómero es un elastómero reticulado.
7. El elemento de calefacción de cualquier reivindicación precedente, en el que el núcleo de calefacción comprende:
un primer material compuesto de polímero conductor adicional, y el segundo material compuesto de polímero conductor está intercalado entre los dos primeros materiales compuestos de polímero conductor; o
un segundo material compuesto de polímero conductor adicional, y el primer material compuesto de polímero conductor está intercalado entre los dos segundos materiales compuestos de polímero conductor.
45 8. El elemento de calefacción de cualquier reivindicación precedente en el que:

- las primeras partículas conductoras comprenden nanotubos de carbono,
el polímero de la primera matriz de polímero comprende poliuretano termoplástico,
la primera matriz de polímero comprende de 3 a 8% en peso de las primeras partículas conductoras,
5 las segundas partículas conductoras comprenden esferas de vidrio recubiertas con plata y/o hojuelas de plata que tienen una dimensión más larga de desde 40 a 60 μm ,
el polímero de la segunda matriz de polímero comprende poliuretano termoplástico, y
la primera matriz de polímero comprende de 30 a 40% en peso de las segundas partículas conductoras.
9. El elemento de calefacción de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que:
las primeras partículas conductoras comprenden nanotubos de carbono,
10 el polímero de la primera matriz de polímero comprende HDPE,
la primera matriz de polímero comprende de 3 a 8% en peso de las primeras partículas conductoras,
las segundas partículas conductoras comprenden GNP,
el polímero de la segunda matriz de polímero comprende HDPE, y
la primera matriz de polímero comprende de 10 a 30% en peso de las segundas partículas conductoras.
- 15 10. El elemento de calefacción de cualquier reivindicación precedente, en el que el elemento de calefacción es un interruptor térmico.
11. Un circuito que comprende el interruptor térmico de la reivindicación 10 y un componente electrónico, en el que el interruptor térmico está conectado en serie al componente electrónico.
- 20 12. El circuito de la reivindicación 11, que comprende dos o más de los interruptores térmicos y dos o más componentes electrónicos, en el que el interruptor térmico está conectado en serie a uno o más componentes electrónicos y en el que dos o más elementos de calefacción están conectados en paralelo.
13. Un calentador de contenedor que comprende el elemento de calefacción de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 25 14. Una camisa de calefacción que comprende el elemento de calefacción de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, preferiblemente en el que la camisa de calefacción es una camisa de calefacción flexible.
15. Un calentador de traza que comprende el elemento de calefacción de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

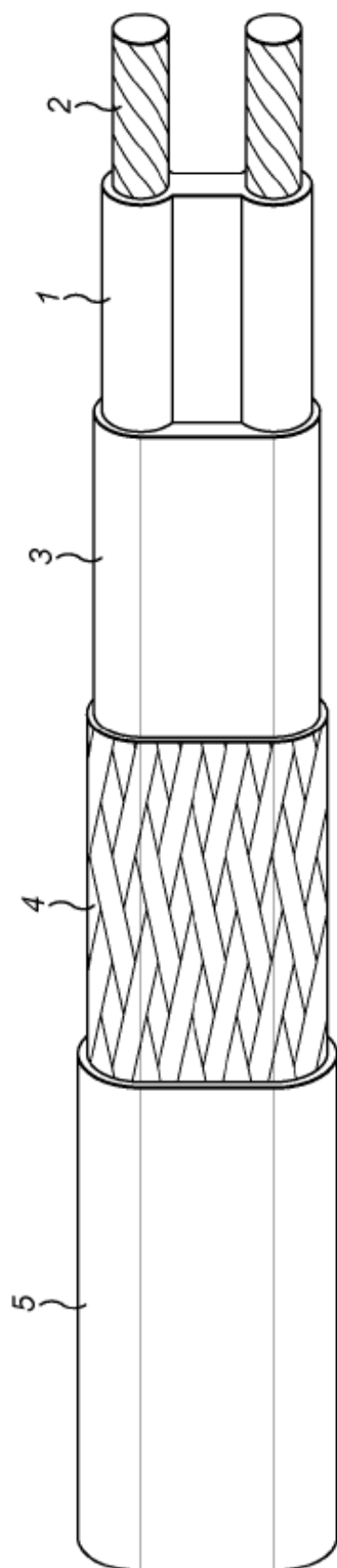


FIG. 1

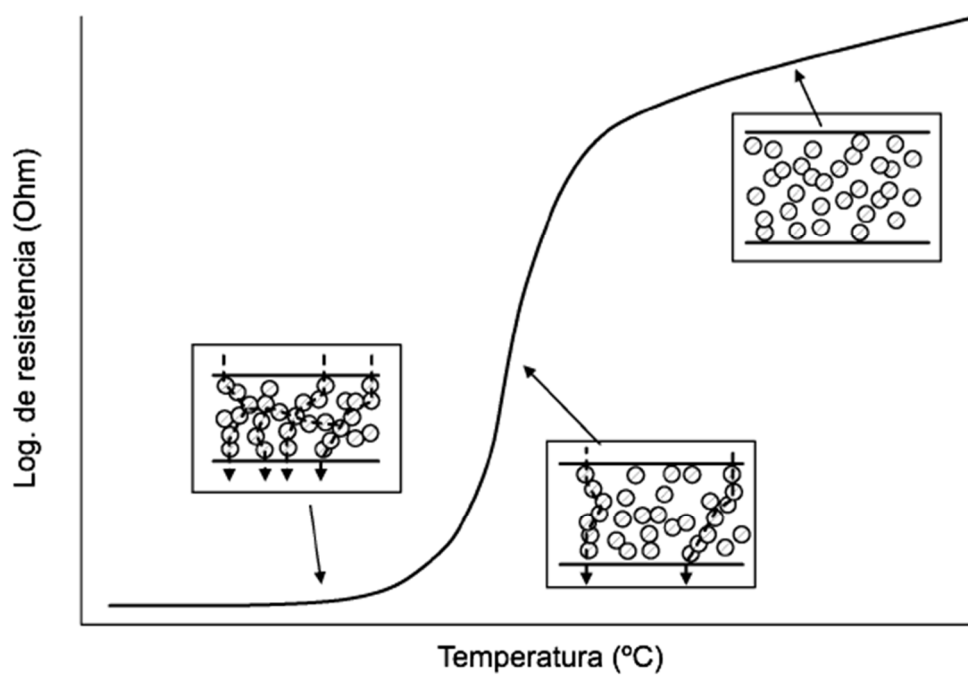


FIG. 2

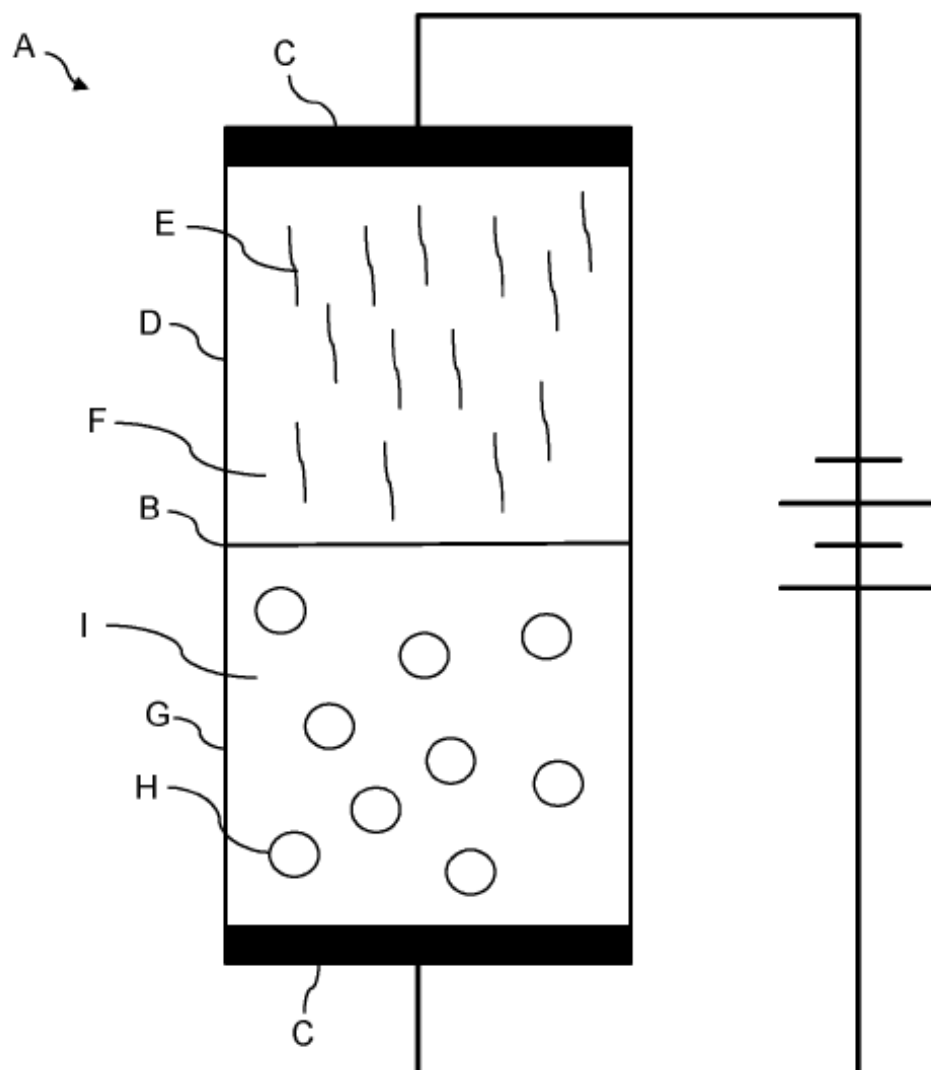


FIG. 3

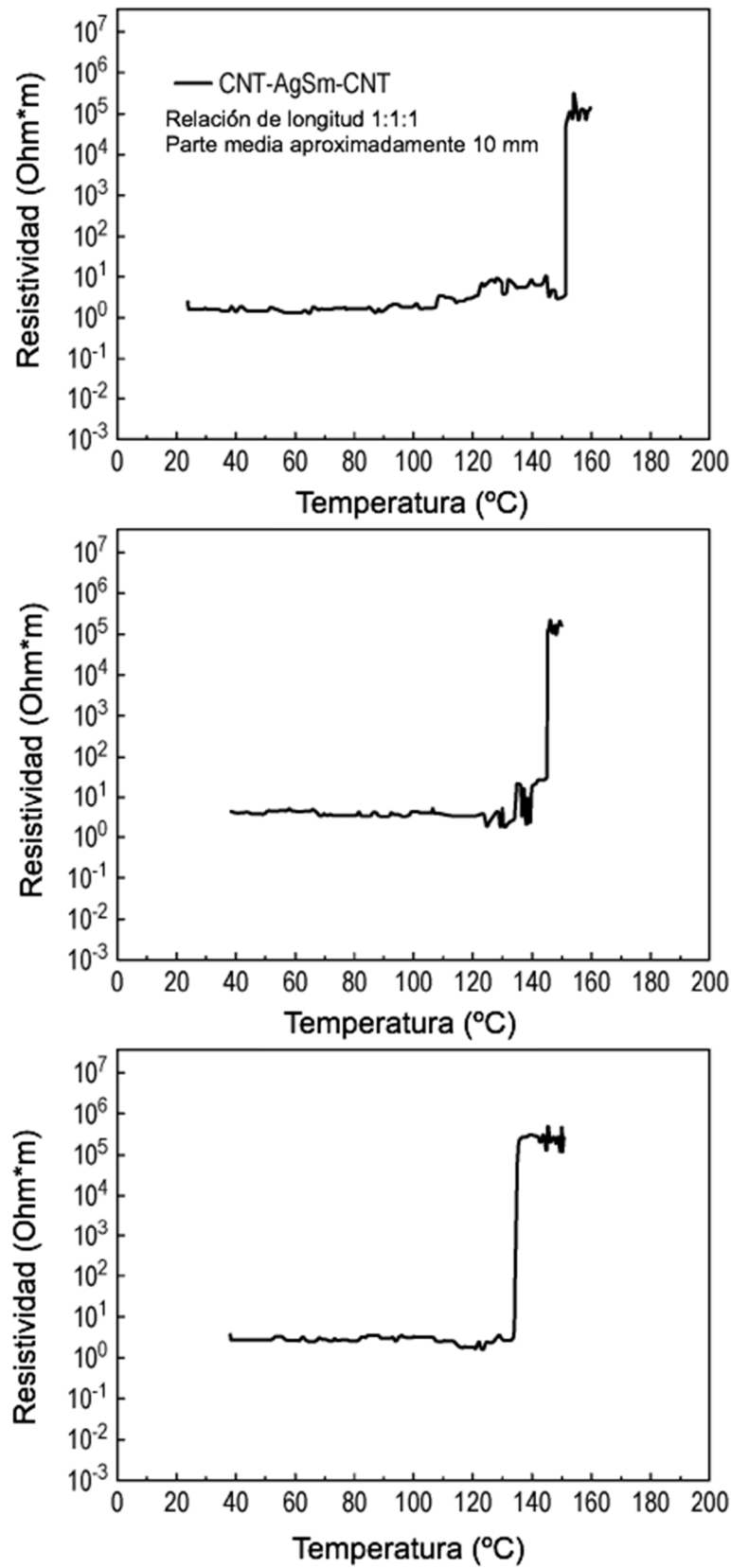


FIG. 4

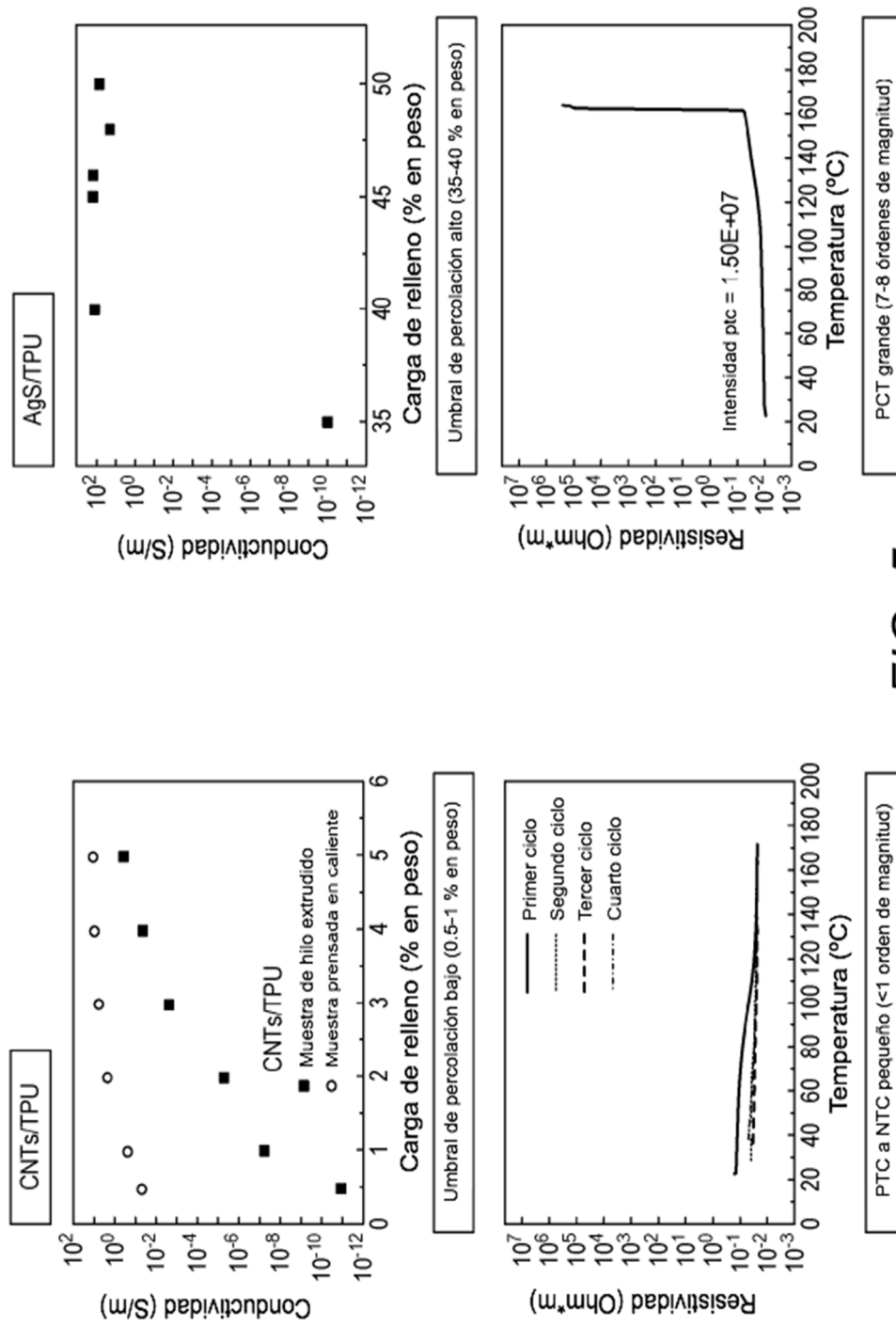


FIG. 5

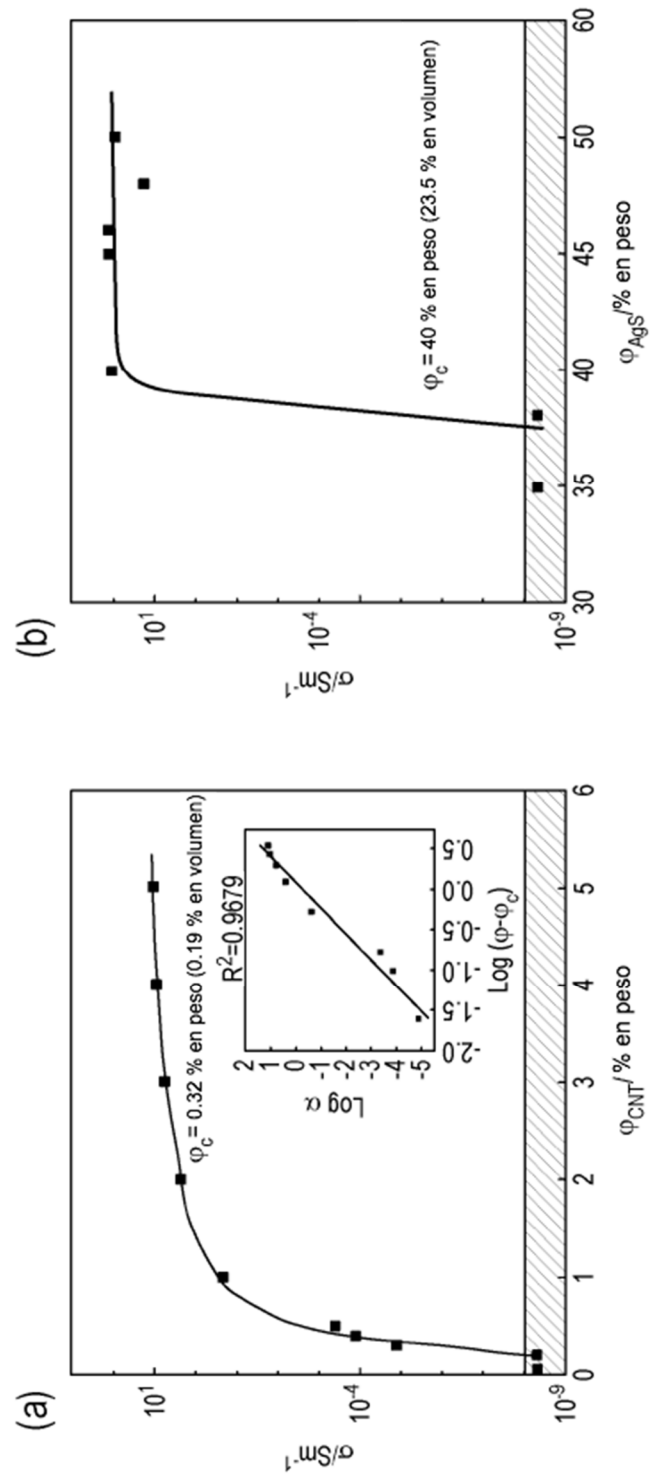


FIG. 6

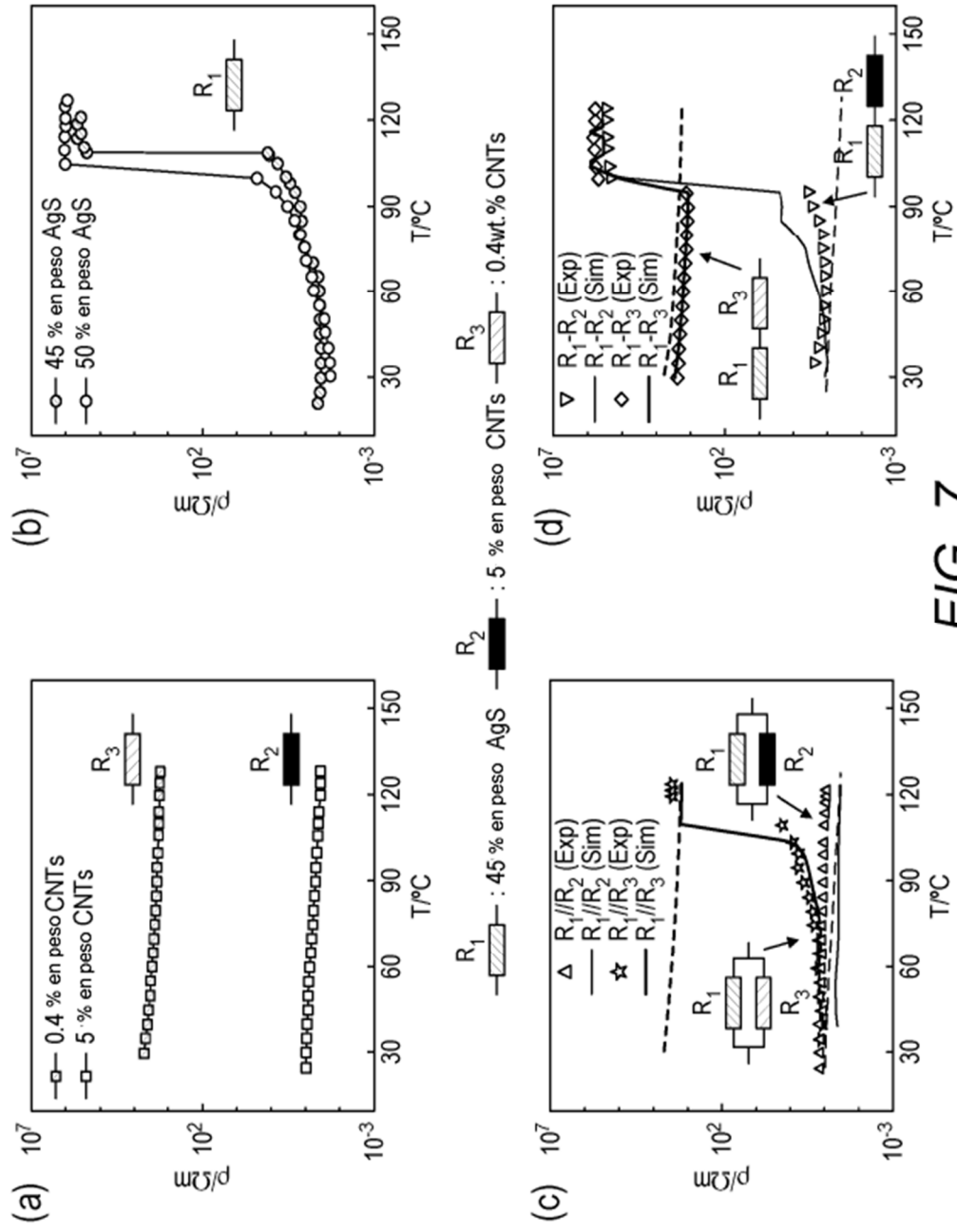


FIG. 7

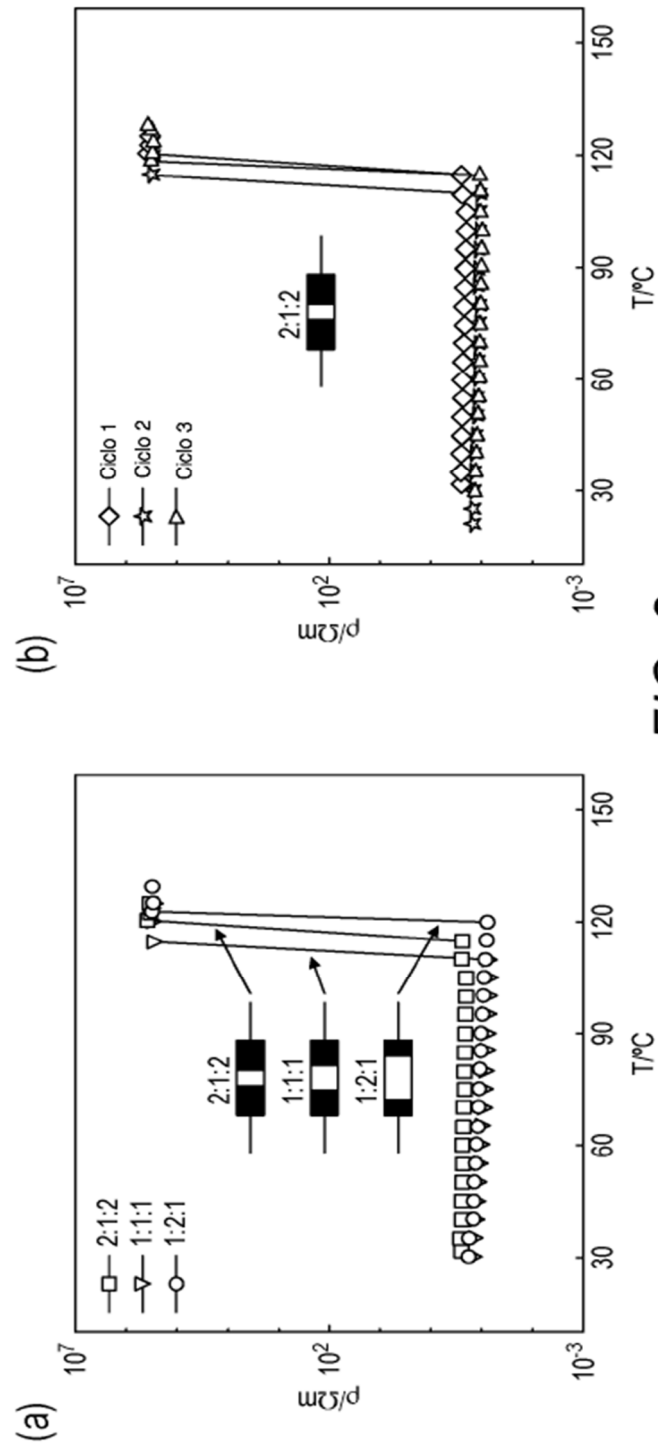
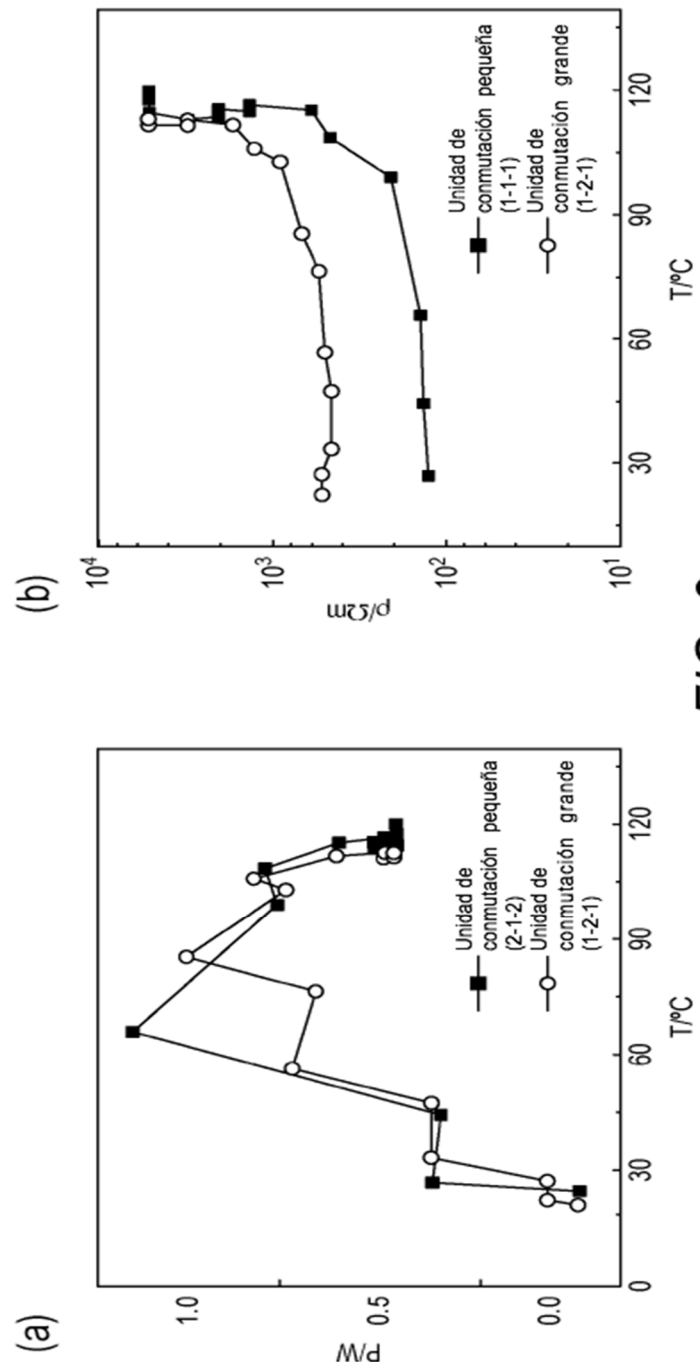


FIG. 8



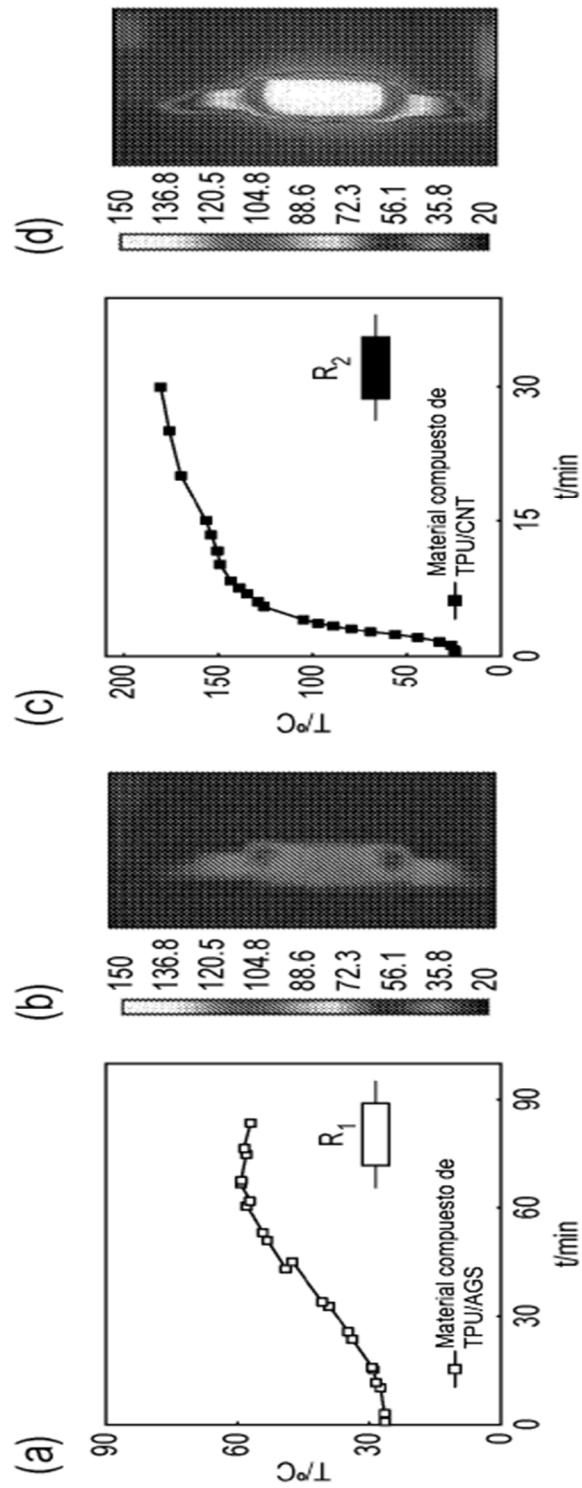


FIG. 10

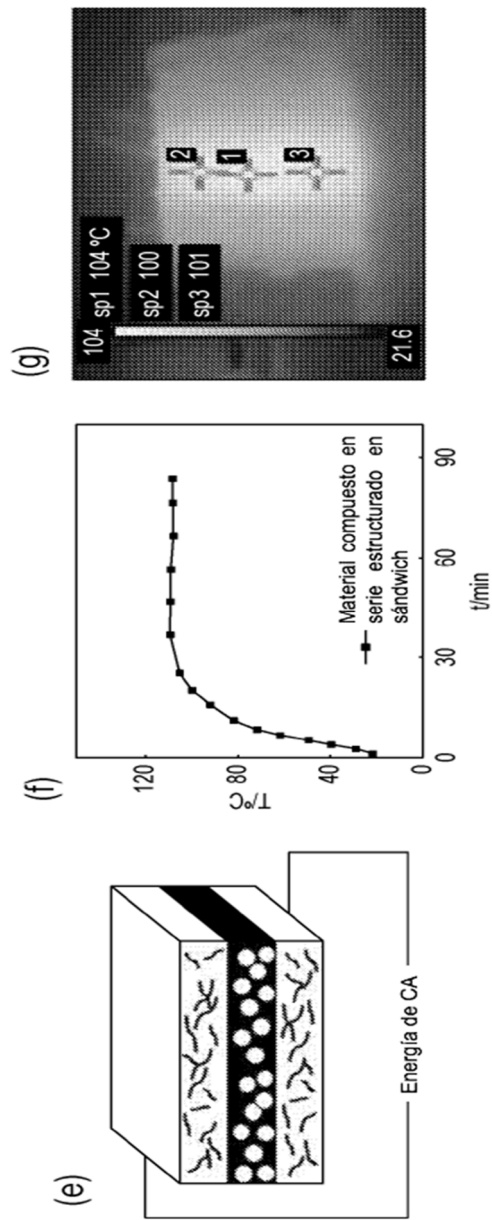


FIG. 10 Continuation

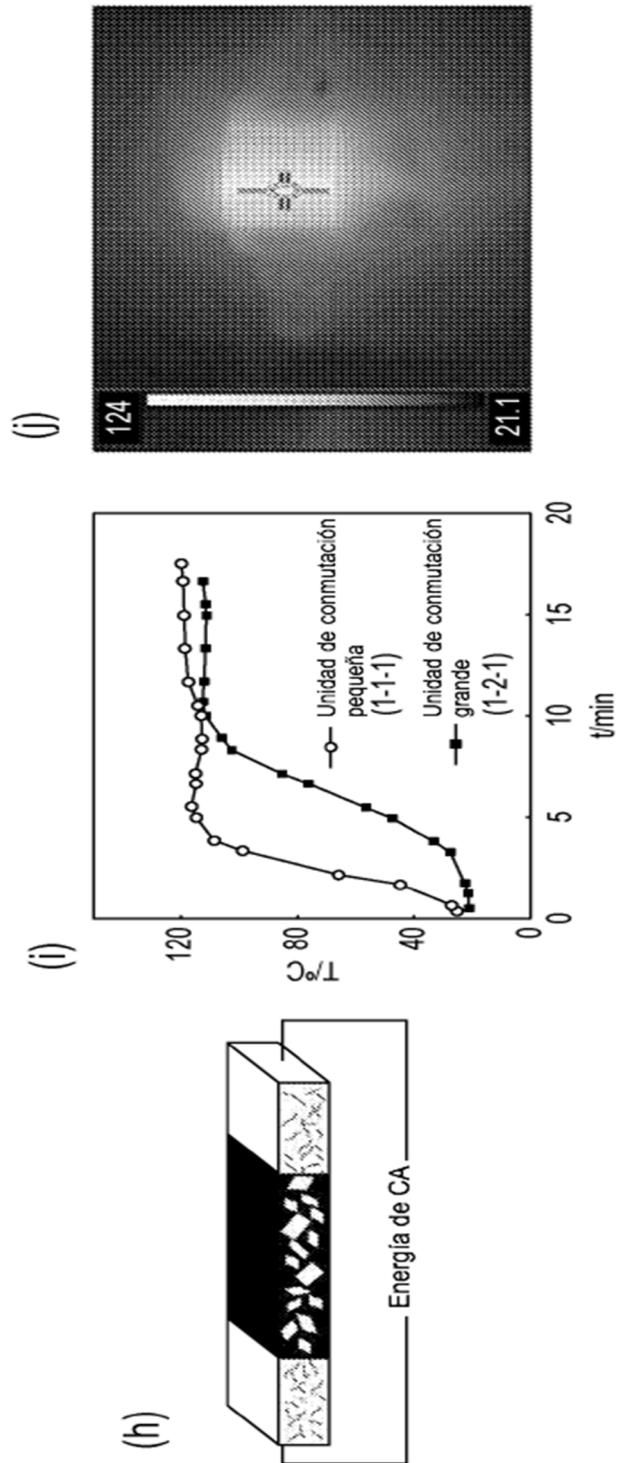


FIG. 10 Continuation

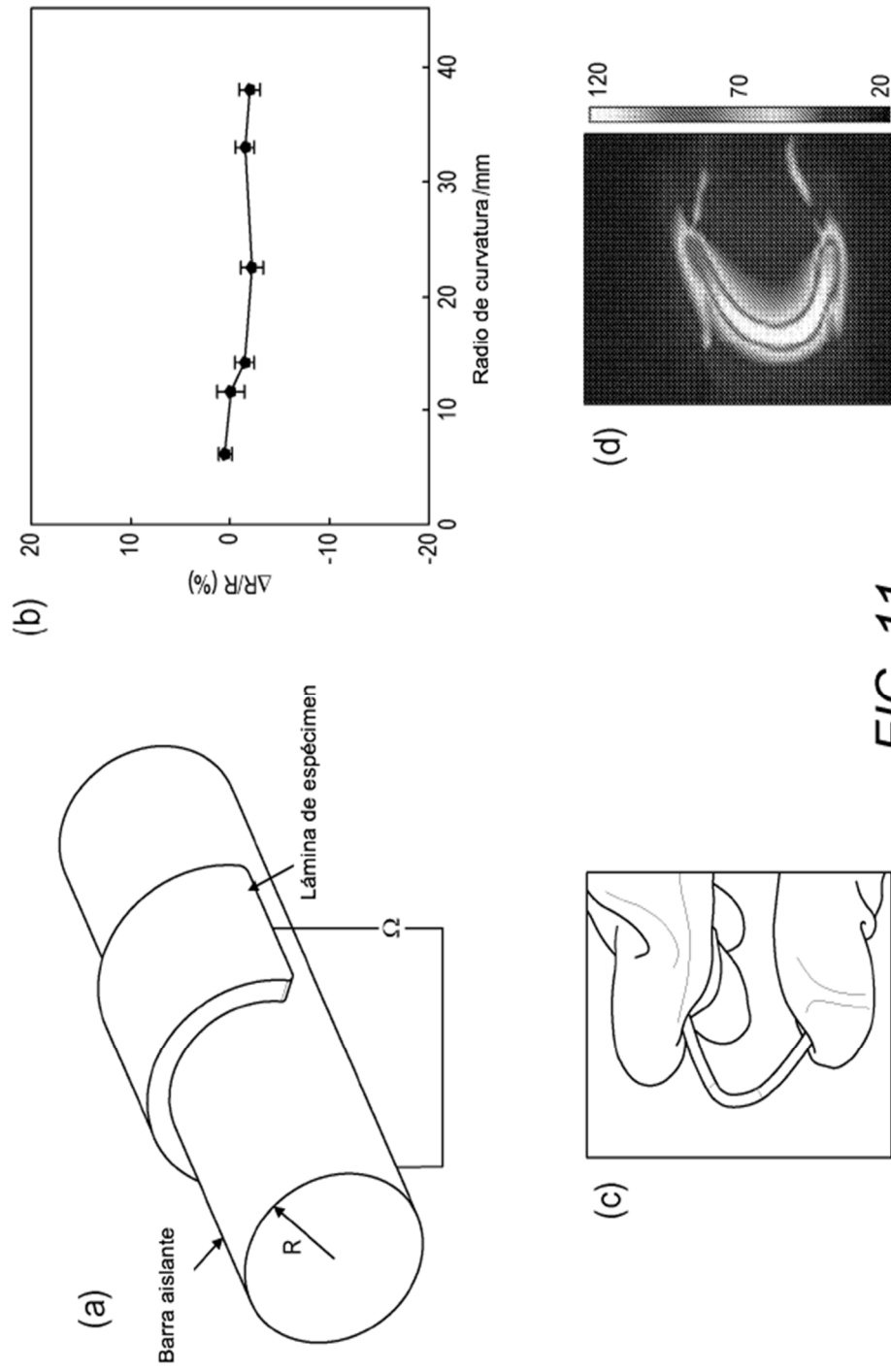


FIG. 11

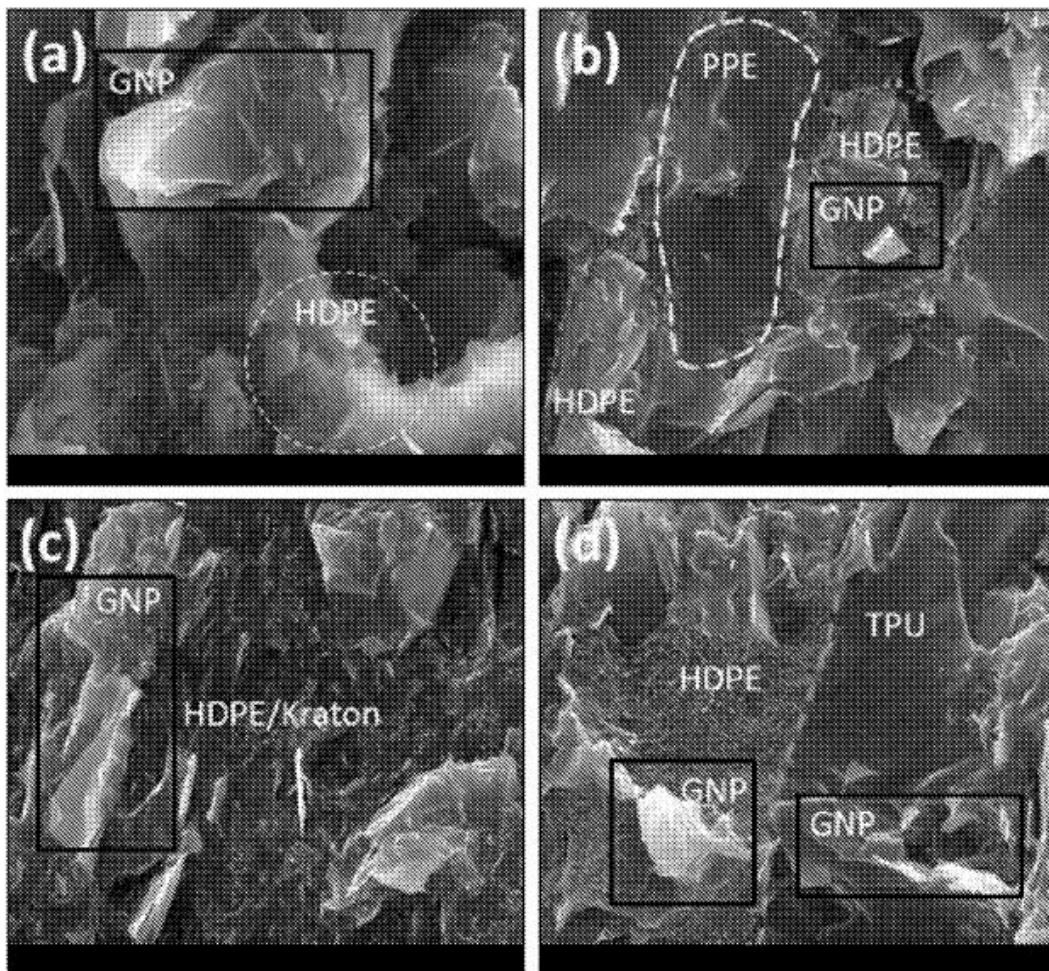


FIG. 12

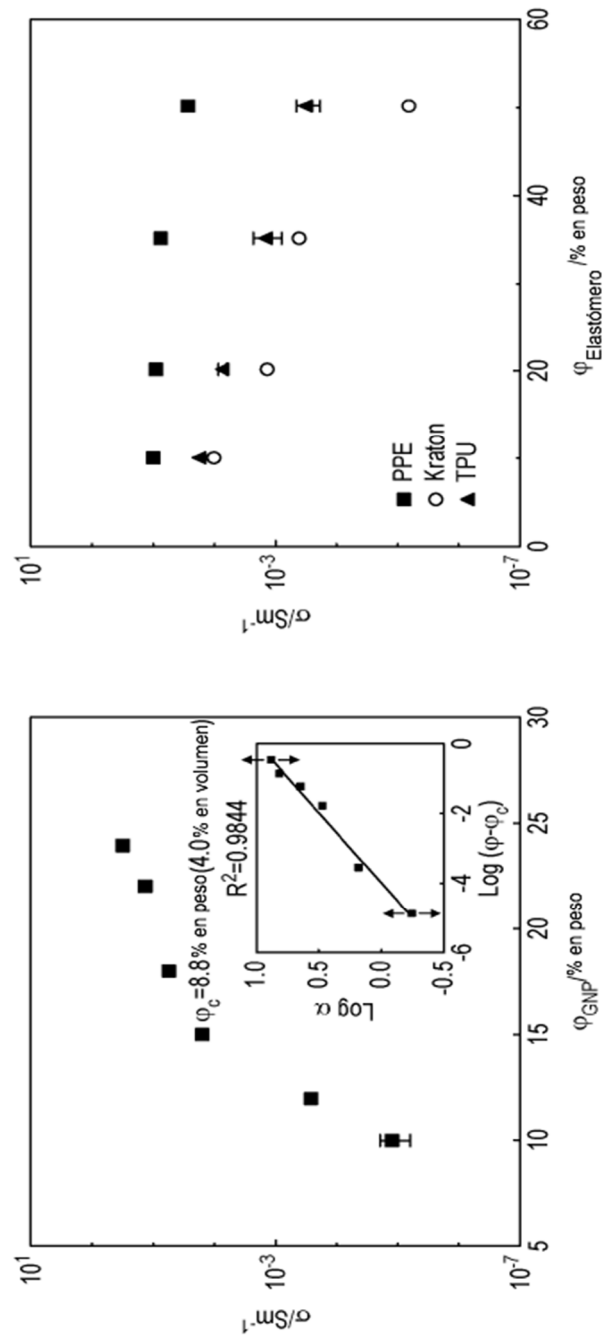


FIG. 13

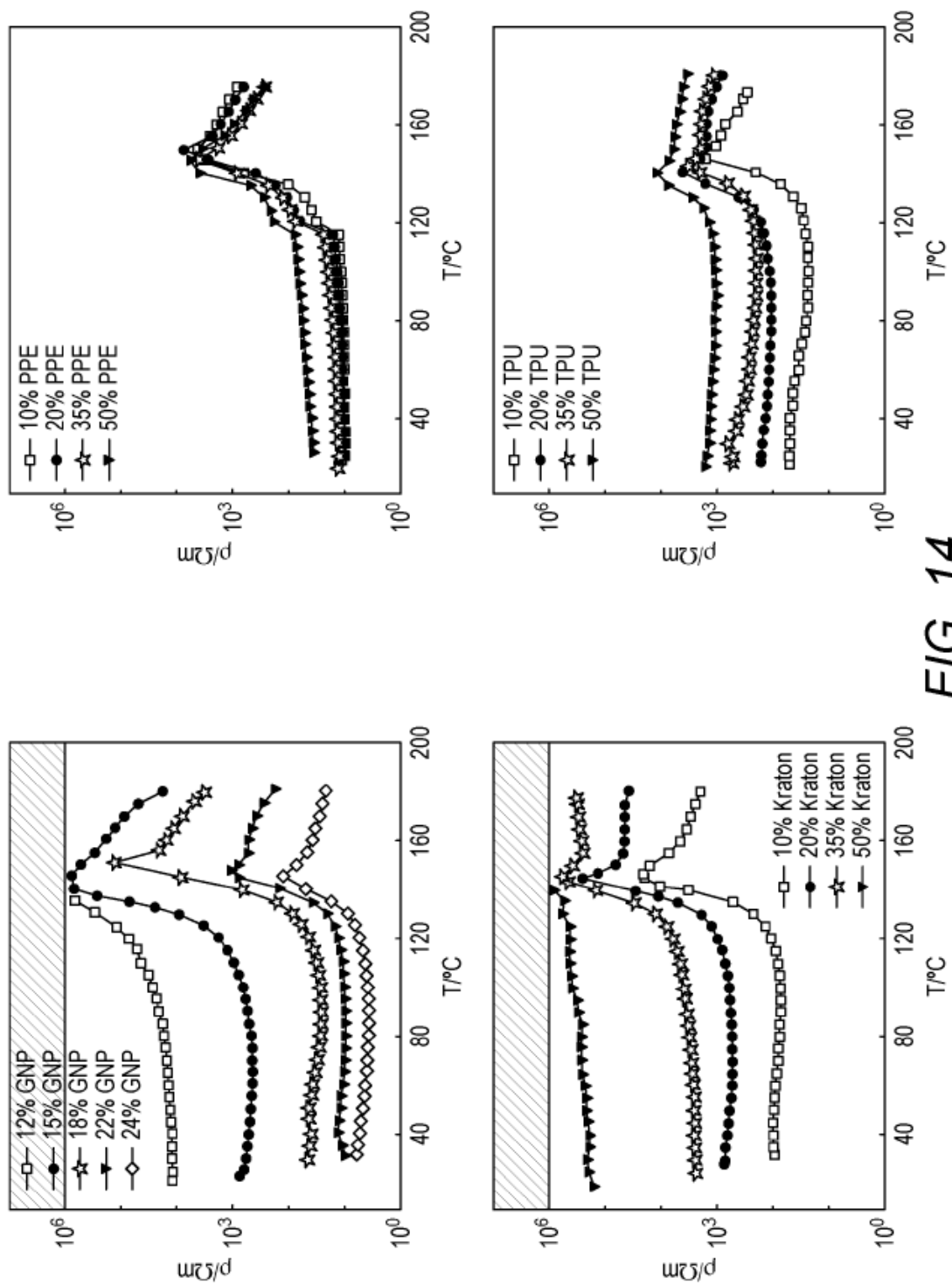


FIG. 14