

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



454.025

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	454.025	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	7-12-76	

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
638.440	8 de diciembre de 1.975	Norteamérica
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H05B1 B32B	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
Perfeccionamientos en elementos de calentamiento.		
(71) SOLICITANTE (S)		
RAYCHEM CORPORATION.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
300 Constitution Drive, Menlo Park, California 94025, EE.UU. de A.		
(72) INVENTOR (ES)		
Stephen Hunter Diaz.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Esta invención se relaciona con la producción de elementos de calentamiento que comprenden polímeros conductores.

Es bien conocido que los polímeros pueden hacerse electricamente conductores dispersando en los mismos cantidades adecuadas de cargas conductoras finamente divididas. Igualmente, es bien conocido que ciertos artículos poliméricos pueden hacerse termo-recuperables. Se ha propuesto (véase Patente británica No. 1.265.194) producir un artículo termo-recuperable que comprende un primer miembro termo-recuperable compuesto de un polímero conductor y un segundo miembro termo-recuperable que no es eléctricamente conductor, y hacer que dicho artículo se recupere pasando una corriente eléctrica a través del primer miembro. Sin embargo, las investigaciones llevadas a cabo han demostrado que dichos artículos sufren ciertas desventajas. En particular, se ha encontrado que las características eléctricas del miembro polimérico conductor son propensas a cambiar excesivamente en el caso de que se cambien cualquiera de las dimensiones del miembro en más de un 30 %, lo cual es inferior a lo generalmente deseable para un artículo termo-recuperable. En adición, la presencia de la capa de polímero conductor aumenta la fuerza necesaria para deformar el artículo pudiendo afectar de modo adverso a la recuperación. Igualmente, se ha encontrado que si la corriente se pasa de extremo a extremo del miembro polimérico conductor, tal y como sugiere la Patente británica No. 1.265.194, con frecuencia el miembro no es calentado tan uniformemente como sería deseable para conseguir la contracción satisfactoria y evitar el sobrecalentamiento local.

Se ha descubierto ahora que si un miembro polimérico conductor laminar se empareda entre un par de electrodos flexibles laminares y se forman aberturas adecuadas en el laminado resultan-

te, es posible obtener un producto facilmente expandible y/o contraible que tiene características eléctricas grandemente mejoradas.

5 De este modo, y en su primer aspecto, la invención proporciona un elemento de calentamiento que comprende:

(A) Un miembro laminar compuesto de un material que comprende un polímero orgánico y partículas electricamente conductoras dispersadas en el polímero, en cantidad suficiente para hacer que el miembro sea electricamente conductor, y que tiene  
10 una resistividad superior a 10 ohm.cm a temperatura ambiente; y

(B) Un par de electrodos flexibles laminares que (i) están conectados (directa o indirectamente) a caras opuestas de dicho miembro laminar; (ii) son sustancialmente coplanares con dicho miembro laminar; (iii) están compuestos de un material que  
15 tiene una resistividad inferior a 10 ohm.cm, con preferencia inferior a 1 ohm.cm, a temperatura ambiente; y (iv) están adaptados para conectarse a una fuente externa de energía para hacer que la corriente pase a través de dicho miembro laminar;

20 teniendo dicho miembro laminar y electrodos laminares una pluralidad de aberturas practicadas a través del espesor de los mismos, siendo las aberturas (o, en el caso de un elemento que ha sido deformado en el plano del mismo, correspondiendo a) unas aberturas de un tamaño, forma y distribución que permiten que al menos una de las dimensiones del elemento en el plano del mismo se  
25 cambie en el punto de fusión del polímero en un porcentaje que sea de al menos 30 %, sin ruptura completa del electrodo en cualquier punto, acomodándose el cambio dimensional por un cambio en la forma de las aberturas.

30 El término "sin ruptura completa del electrodo en cualquier punto" significa que cada electrodo mantiene una trayec-

5 toria eléctrica que rodea completamente a cada abertura; de este modo, el electrodo puede desgastarse parcialmente pero no completamente en cualquier punto. El término "punto de fusión del polímero" indicado anteriormente, es, para los polímeros termoplásticos cristalinos, la temperatura a la cual comienza la fusión del material cristalino y, para otros polímeros, por ejemplo elastómeros y polímeros termoplásticos no cristalinos, constituye el punto de reblandecimiento del polímero.

10 Estos nuevos elementos de calentamiento son de utilidad en aquellas situaciones en donde es deseable disponer un calentador que pueda cambiarse fácilmente, en al menos una de sus dimensiones planares, sin un cambio excesivo en sus características eléctricas. Preferiblemente, el elemento es deformable, como se ha indicado anteriormente, en un porcentaje que es de por lo menos 50 %, por ejemplo al menos 70 %, especialmente, como mínimo 100 %, y, para algunas finalidades, de por lo menos 250 %. Sorprendentemente, se ha encontrado que, incluso cuando el elemento es deformado en un elevado porcentaje, su resistencia no aumenta generalmente en más del 20 %, lo cual es muy valioso.

20 Como antes se ha indicado, las aberturas deben ser capaces de cambiar de forma al objeto de acomodar un cambio en una dimensión planar de por lo menos 30 % (o preferiblemente en un porcentaje mayor como antes se ha indicado), pero debe entenderse que a mayores porcentajes de cambio, no se excluye la posibilidad de cierto alargamiento o contracción del material del elemento mismo.

25 El término "aberturas" se utiliza aquí para incluir ramuras que se abren hacia el interior, por ejemplo aberturas de forma diamante cuando el elemento se extiende. En general,

30

será conveniente que las aberturas del elemento sin deformar sean tales que la deformación planar sustancial del elemento solamente sea posible por estirado, es decir el elemento es expandible; y en estos términos la invención será descrita de forma resumida. Sin embargo, la invención incluye, por ejemplo, elementos que en estado sin deformar son expandibles o contraíbles en una de las direcciones y elementos que tienen aberturas tales que dicho elemento puede ser estirado simultaneamente en dos direcciones.

La elección de las aberturas dependerá del grado de expansibilidad requerido y de la ductilidad de los electrodos y miembro A. Las aberturas deben alargarse y solaparse entre sí, pero puede utilizarse una amplia variedad de aberturas que satisfacen estas necesidades. De este modo, las aberturas pueden ser regulares o irregulares y pueden ser, por ejemplo, ranuras rectas o en forma de ondas, agujeros ovalados o agujeros en forma de diamante.

En general, será conveniente que las aberturas estén regularmente espaciadas y que sean del mismo tamaño y forma. Generalmente, es conveniente que las aberturas sean tales que el elemento responda simetricamente a través del espesor del mismo a extensiones en el plano del elemento, al objeto de evitar la ondulación superficial del elemento. Se han obtenido buenos resultados con elementos en los cuales la distancia entre los bordes de aberturas adyacentes es de 0,25 a 1,25 cm. Preferiblemente, las aberturas son una pluralidad de ranuras rectas idénticas en filas paralelas igualmente separadas estando solapadas entre sí las aberturas de filas adyacentes; con preferencia la longitud de la ranura es de al menos 1,25 cm, en especial de 5 a 20 veces la distancia existente entre filas adyacentes

de ranuras. De este modo, se pueden obtener elementos que pueden ser estirados en al menos 3 veces su longitud original.

5 Según una forma de realización preferida, el miembro A está compuesto de un material que está constituido por uno  
elegido entre una pequeña proporción de polímeros conductores  
que exhiben lo que se llama comportamiento PTC (coeficiente po-  
sitivo de temperatura), es decir un rápido aumento en resistivi-  
dad a una temperatura particular o en una gama particular de  
10 temperaturas. El término "temperatura de conmutación" (normal-  
mente abreviado como  $T_s$ ) se utiliza para representar la tempe-  
ratura a la cual tiene lugar el rápido aumento. Cuando el incre-  
mento tiene lugar en una gama de temperatura (como es frecuen-  
temente el caso), entonces la  $T_s$  puede designarse conveniente-  
mente como la temperatura a la cual se cruzan extensiones de  
15 las porciones sustancialmente rectas del trazado del logaritmo  
de la resistencia contra la temperatura (por encima y por debajo  
de la gama).

Los materiales PTC utilizados en el miembro A tendrán  
generalmente una  $T_s$  superior a 50°C, con frecuencia superior a  
20 100°C, y una resistividad, a temperaturas por debajo de  $T_s$ , de  
aproximadamente 25 a  $10^5$  ohm.cm. Igualmente, es deseable que el  
aumento de resistencia por encima de  $T_s$  sea suficientemente ele-  
vado para que el miembro A se convierta eficazmente de un con-  
ductor eléctrico a un aislante eléctrico mediante un aumento de  
25 temperatura relativamente limitado. Una expresión conveniente  
de esta necesidad consiste en que el material debe tener un  
valor  $R_{14}$  de al menos 2,5 o un valor  $R_{100}$  de al menos 10 y con  
preferencia un valor  $R_{30}$  de al menos 6, en donde  $R_{14}$  es la rela-  
ción de las resistividades al final y al comienzo de la gama de  
30 14°C que muestra el aumento más fuerte de resistividad;  $R_{100}$  es

la relación de las resistividades al final y al inicio de la gama de 100°C que muestra el aumento más fuerte de resistividad; y  $R_{30}$  es la relación de las resistividades al final y comienzo de la gama de 30°C que muestra el aumento más fuerte de resistividad.

Para obtener una relación general de polímeros conductores, puede hacerse referencia a "Conductive Rubbers and Plastics" por R.H. Norman, publicado en 1970 por Elsevier Publishing Company. Las composiciones PTC se describen en Polymer Engineering and Science, Noviembre 1973, 13 No. 6, páginas 462-468, y patentes USA Nos. 2.978.665; 3.243.753; 3.412.358; 3.591.315; 3.591.526; 3.793.716; 3.823.217; y 3.914.363. Para obtener detalles en relación con los recientes desarrollos de este campo, puede hacerse referencia a las solicitudes USA Nos. 441.315; 441.299; y 441.298 (todas ellas presentadas el 26 de septiembre de 1.975).

El uso de un material PTC para el miembro A evita que este último sea eléctricamente calentado a una temperatura superior a su  $T_s$ . La  $T_s$  de los materiales PTC es normalmente bastante dependiente de su esfuerzo de tracción y, en ausencia de las perforaciones, la  $T_s$  del miembro A se alteraría considerablemente cuando se cambiaran sus dimensiones planares. Sin embargo, se ha encontrado que, aunque partes del miembro A se encuentren bajo un esfuerzo considerable, la  $T_s$  global del miembro A no se cambia sustancialmente por expansión o contracción.

Los electrodos pueden ser de cualquier material adecuado, por ejemplo de metal o de un polímero altamente conductor, y pueden comprender secciones que no contienen aberturas y que están trazadas en ángulos rectos con respecto a la dirección del mayor cambio dimensional. En general se prefieren los metales debido a que tienen una elevada conductividad en combinación con

alargamientos que son en general suficientemente elevados para la mayoría de las aplicaciones; se prefieren los metales que tienen una ductilidad al menos tan elevada como la del aluminio. La tendencia de los electrodos de hoja metálica al desgaste puede ser disminuida (y aumentarse al mismo tiempo la flexibilidad) corrugando la hoja, por ejemplo en una cantidad que la acorte en un 15 % aproximadamente. Metales adecuados incluyen cobre, plomo y aluminio.

Uno de los problemas que, según se ha encontrado, pueden surgir, especialmente cuando se utilizan electrodos metálicos y/o cuando las aberturas tienen la forma de diamante, consiste en que pueden presentarse corto-circuitos entre electrodos de polaridad opuesta en los bordes del elemento, o en el caso de que el elemento esté parcialmente roto. Este problema se puede aliviar revistiendo las superficies expuestas de los electrodos con un material aislante, por ejemplo un polímero, especialmente un polímero reticulado, que tenga una temperatura de reblandecimiento por encima de la temperatura mayor que probablemente alcanzará el electrodo. Es conveniente que los bordes, así como las superficies planares de los electrodos, sean revestidas y que, por consiguiente, las aberturas de tipo ranura se abran expandiendo el elemento antes del revestimiento. Técnicas adecuadas de revestimiento incluyen electrodeposición, pulverización electrostática e inmersión en un aislante en polvo adecuado, seguido por curado del revestimiento mediante calor. Otro modo de reducir la posibilidad de cortocircuitos consiste en utilizar aberturas tales como ranuras u ovalos que tengan un ancho sustancial, incluso cuando el elemento está completamente contraído. Otra solución reside en el empleo de dos electrodos coextensivos que estén compuestos de polímero conductor

y que, por lo tanto, sean menos propensos al cortocircuito que un electrodo metálico y, si es necesario o conveniente, proporcionar características eléctricas satisfactorias mediante el empleo de electrodos metálicos adicionales que no se solapen; dicha exposición da lugar también a características eléctricas alteradas debido al flujo de corriente no uniforme.

Hablando en términos generales, los electrodos serán coextensivos con el miembro A. Sin embargo, esto no es esencial a condición de que en la práctica se pase corriente a través de prácticamente la totalidad del miembro A, de modo que se proporcione un calentamiento satisfactorio del mismo.

Elementos de calentamiento particularmente útiles son aquellos en los cuales el miembro A exhibe características PTC y que comprenden también al menos una capa intermedia que (a) exhibe un comportamiento de wattíage constante (como más adelante se define) a temperaturas inferiores a la  $T_s$  del miembro A; (b) está compuesta de un material que comprende un polímero orgánico y partículas eléctricamente conductoras dispersadas en el polímero en cantidad suficiente para hacer que el miembro sea eléctricamente conductor; (c) tiene una resistividad superior a 10 ohm.cm; y (d) está interpuesta entre el miembro A y un electrodo. Con preferencia, existe una de tales capas intermedias en cualquiera de los lados del miembro A. El término "comportamiento de wattíage constante" significa que la capa experimenta un aumento de resistencia inferior a 6 veces en cualquier gama de 30°C por debajo de la  $T_s$  del miembro A y con preferencia entre temperatura ambiente y la  $T_s$  del miembro A.

Es preferible que las capas de wattíage constante tengan resistencias, a temperatura ambiente, que sean superiores a la resistencia del miembro A, con el fin de que puedan controlar

5 el nivel de aflujo de corriente cuando el elemento de calentamiento se conecta inicialmente al suministro de energía. Igualmente, es preferible que las capas intermedias exhiban comportamiento PTC a temperaturas superiores a la  $T_g$  del miembro A, es decir con una  $T_g$  mayor. Esto resulta de utilidad a la hora de evitar el sobrecalentamiento de la capa intermedia que de otro modo tendría lugar en el caso de que el electrodo fuera totalmente roto en cualquier punto, causando así el que la corriente pasara a través de la capa intermedia para puentear la ruptura; esto puede causar un sobrecalentamiento severo en el caso de que la capa intermedia no se desconecte por sí misma a cierta temperatura adecuada.

15 Las partículas conductoras del miembro A y de cualquier capa intermedia son con preferencia de negro de humo, particularmente cuando se necesitan características PTC. En las capas de electrodos que comprenden polímeros conductores, las partículas conductoras son con preferencia de negro de humo o de un metal. Las partículas pueden ser de cualquier forma, incluyendo fibras. Ejemplos de composiciones adecuadas pueden encontrarse en las publicaciones anteriores y en las solicitudes de patente anteriormente indicadas. Con preferencia, las composiciones PTC están basadas en polímeros cristalinos, cuyas composiciones tienen una  $T_g$  en o próximo al punto de fusión cristalina del polímero, el cual puede estar reticulado para proporcionar la estabilidad mejorada de la composición por encima de  $T_g$ . Una composición preferida para el miembro A consiste en una mezcla que comprende polietileno de alta densidad (45 % en peso), un caucho de etileno-propileno (5 % en peso) y negro de humo (50 % en peso), que tiene una  $T_g$  de 120°C aproximadamente. Una composición preferida para una capa intermedia de wattiage cons-

tante comprende un copolímero de etileno/acetato de vinilo (61 % en peso) y negro de humo (39 % en peso).

5 En la formulación de las composiciones para las capas diferentes, es desde luego necesario considerar las propiedades físicas, así como las propiedades eléctricas de las mismas, por ejemplo flexibilidad, adhesión a las capas adyacentes y resistencias al flujo a las temperaturas operativas. En relación con la presente descripción, la selección de composiciones adecuadas no presentará dificultades para los expertos en la técnica. Con preferencia, el elemento es de construcción simétrica.

15 Los nuevos elementos de calentamiento se pueden preparar montando las diversas capas; aglomerándolas entre sí con la ayuda de calor y presión; y creando entonces las aberturas en el conjunto aglomerado. Pueden colocarse adhesivos conductores adecuados, por ejemplo adhesivos de fusión en caliente cargados con carbón, entre las capas, especialmente entre electrodos metálicos y capas poliméricas adyacentes, para asegurar una adhesión adecuada entre las capas. Un adhesivo apropiado comprende aproximadamente 65 % en peso de un copolímero de etileno/ácido acrílico y 35 % de carbón.

25 Cuando se desea que el polímero del miembro A y de cualquier otra capa polimérica, sea reticulado, tal y como puede preferirse, los polímeros inicialmente utilizados deben, naturalmente, ser reticulables. La reticulación se efectúa preferiblemente después de la etapa de aglomeración pero antes de crearse las aberturas, por ejemplo utilizando radiación ionizante de dosificación suficiente, por ejemplo 5 a 20 megarads. Alternativamente, se puede incorporar en los polímeros un agente reticulante químico y efectuarse la reticulación durante la etapa

30

de aglomeración o en una etapa de calentamiento separada después de la etapa de aglomeración pero antes de crear las aberturas.

5 Las ranuras son en general más fáciles de crear en el elemento que las aberturas tales como óvalos. Las ranuras se pueden cortar simplemente por medio de una hoja aguda, por ejemplo una pluralidad de hojas que funcionan en formación escalonada, de modo que en efecto, las ranuras se produzcan en una fila al mismo tiempo; se puede utilizar una almohadilla separadora para evitar que la hoja desgaste al elemento a medida que éste se extrae. Por otra parte, las aberturas pueden ser punzonadas.

10 Los nuevos elementos de calentamiento son particularmente útiles como componentes de artículos que comprenden un material laminar termo-sensible (como más adelante se define) y, adyacente a una de las caras del material laminar, un elemento de calentamiento como anteriormente se ha definido. El elemento de calentamiento puede estar en contacto directo con el material laminar, por ejemplo asegurado al mismo mediante un adhesivo, 15 o puede estar separado del mismo por una capa intermedia a condición de que exista una transferencia térmica adecuada entre el elemento de calentamiento y el material laminar. El artículo es preferiblemente flexible, por lo menos a la temperatura a la cual el material laminar llega a ser sensible.

25 El término "termo-sensible" se utiliza en esta invención para representar que cuando el material laminar se calienta a una temperatura adecuada, o bien (a) experimenta un cambio espontáneo en al menos una de las dimensiones del plano del mismo y/o (b) experimenta algún otro cambio, por ejemplo reblandece 30 (incluyendo flujo), lo cual reduce sustancialmente las fuerzas

externas (por ejemplo fuerzas manuales) requeridas para cambiar al menos una de las dimensiones del material laminar en el plano del mismo. El material laminar comprende preferiblemente un polímero orgánico, por ejemplo una película polimérica que es

5 termo-recuperable o se puede hacer termo-recuperable, un adhesivo (por ejemplo un adhesivo de fusión en caliente o activable termicamente) o un mastique.

Naturalmente, será evidente que en tales artículos el elemento de calentamiento debe ser colocado adyacente al material laminar de tal modo que sea capaz de cambiar sus dimensiones del modo requerido cuando el artículo se calienta.

10

Los artículos de la invención tendrán generalmente un elemento calentador y un material laminar, pero pueden contener más de un elemento y/o más de un material laminar, por ejemplo, pueden comprender un elemento emparedado entre dos materiales laminares o un material laminar emparedado entre dos elementos.

15

Cuando el material laminar es una película polimérica que es termo-recuperable o se puede hacer termo-recuperable, el mismo comprende preferiblemente un polímero reticulado cristalino. Polímeros adecuados para materiales laminares termo-recuperables ya son bien conocidos en la técnica (véase, por ejemplo, Patente USA No. 3.086.242) e incluyen polímeros de una o más olefinas y/o uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos polares.

20

25

Los artículos que comprenden una película polimérica termo-recuperable se pueden preparar por deformación de un artículo que comprende (a) una película que puede hacerse termo-recuperable y (b), unido a una de las caras de la película, un elemento de calentamiento (con preferencia uno que no ha sido

30

sustancialmente deformado en el plano del mismo), efectuándose la deformación a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino del polímero del material laminar, seguido por enfriamiento del artículo mientras se encuentra en estado deformado.

5 Técnicas adecuadas son bien conocidas en la técnica (véase, por ejemplo, Patente USA No. 3.086.242). Dichos artículos se pueden preparar también montando un material laminar termo-recuperable y un elemento de calentamiento, preferiblemente uno que ha sido deformado en su plano en dirección opuesta a la dirección de recuperación térmica del material laminar.

10 Como anteriormente se ha dicho, el material laminar se asegurará generalmente al elemento de calentamiento por medio de un adhesivo. El adhesivo no tiene por que ser un adhesivo muy potente, ya que las dimensiones del elemento de calentamiento se cambian fácilmente. Esto constituye una ventaja importante con respecto a artículos similares que comprenden un elemento de calentamiento sin aberturas, lo cual requiere generalmente un adhesivo muy potente para asegurar que el elemento siga satisfactoriamente el cambio dimensional del material laminar.

15 Con preferencia, el adhesivo es uno que, a la temperatura de operación, por ejemplo la temperatura de recuperación del artículo, permite el deslizamiento entre el elemento de calentamiento y el material laminar, pero que no fluya al interior de las aberturas del elemento de calentamiento interfiriendo así con su cambio dimensional. Adhesivos adecuados son, por ejemplo, los incluidos en la Patente británica No. 1.440.810, así como otros adhesivos que contienen enlaces iónicos lábiles. Preferiblemente, el adhesivo es uno cuyo punto de fusión Vicat es inferior a la temperatura de operación y cuyo punto de reblandecimiento de anillo y bola es inferior a la temperatura de opera-

20

25

30

ción. Los adhesivos particularmente preferidos son tixotrópicos a la temperatura de operación, por ejemplo la temperatura de recuperación.

5 El material laminar y el elemento calentador pueden asegurarse entre sí, por ejemplo, montándolos con una capa de un adhesivo de fusión en caliente o termo-activable adecuado entre los mismos y calentando el conjunto bajo presión, por ejemplo a partir de un par de rodillos. Si el material laminar se ha hecho termo-recuperable antes del montaje y la preparación  
10 del conjunto comprende el empleo de una temperatura superior a la de recuperación, deben tomarse entonces medidas oportunas para evitar la recuperación completa del material laminar.

15 Cuando el elemento de calentamiento proporciona una de las caras del artículo, puede ser muy conveniente que al menos una de las aberturas allí presentes contengan una composición que fluya a la temperatura de operación del artículo, por ejemplo una suelda o un mastique o un adhesivo de fusión en caliente. Esto es particularmente útil cuando el artículo es termo-recuperable, por ejemplo un manguito termo-contráctil que tiene,  
20 en el interior del mismo, al elemento de calentamiento, y la recuperación del artículo pone en contacto al elemento de calentamiento con un sustrato a recubrir causando así que la composición escurra desde las aberturas. La presencia de la composición puede mejorar también la transferencia térmica del elemento ca-  
25 lentador al material laminar.

Los artículos de la invención pueden ser de cualquier forma adecuada y pueden constituir parte de un objeto más grande. Así, la invención incluye objetos que tienen una o más secciones que son artículos según la invención. Artículos particularmente  
30 útiles son los manguitos, es decir artículos huecos de sección

transversal cerrada que tienen al menos un extremo abierto, por ejemplo artículos tubulares de sección transversal circular o de otra sección transversal, especialmente aquellos manguitos que se contraen a un diámetro más pequeño tras el calentamiento. Cuando el elemento calentador se encuentra en su interior, tales manguitos pueden producirse convenientemente expandiendo un manguito de elemento de calentamiento colocándolo sobre un mandríl; rodeando el exterior del elemento con un adhesivo adecuado (por ejemplo un tubo preformado del mismo); rodeando el exterior del adhesivo con un manguito de material laminar que es termo-contraíble a un diámetro inferior al diámetro externo del elemento; calentando el conjunto para causar que el manguito se contraiga y se una al elemento por medio del adhesivo; enfriando en conjunto; y separando el mandríl. Cuando el elemento calentador se encuentra en el exterior, tales manguitos se pueden producir convenientemente montando un manguito potencialmente termo-recuperable en el interior de un elemento de calentamiento con una capa intermedia de adhesivo; calentando el conjunto y expandiéndolo neumáticamente contra una boquilla externa; y enfriando el conjunto mientras se mantiene al mismo en estado expandido.

El elemento de calentamiento tubular se puede producir convenientemente uniendo los bordes opuestos de un material laminar a través de una tira de material aislante, por ejemplo de un polímero orgánico, al cual se pueden unir los bordes mediante un adhesivo adecuado.

Un empleo particularmente valioso de los elementos de calentamiento de la invención consiste en la nueva caja de empalmes que se describe en la solicitud USA No. de serie 638.687 presentada el 8 de diciembre de 1.975.

La invención comprende un procedimiento según el cual

se prepara un artículo conectando los electrodos de un artículo como anteriormente se ha definido a una fuente externa de energía, que causa el paso de corriente a través del miembro laminar A y proporciona al menos parte del calor necesario para calentar el material laminar a una temperatura a la cual se hace sensible; y permitiendo o forzando a que dicho material laminar, a la citada temperatura, experimente un cambio dimensional en el plano del mismo. El proceso es particularmente útil cuando se recubre un sustrato situando el artículo en posición adyacente al sustrato y conectando los electrodos de modo que el material laminar calentado experimente un cambio dimensional tal que el artículo se conforme a la superficie del sustrato. Si se desea, el artículo puede rodear al sustrato o puede cooperar con otro miembro de recubrimiento para rodear el sustrato. La fuente externa de energía utilizada en estos procesos es convenientemente corriente continua de aproximadamente 12 voltios procedente de una batería o corriente alterna de unos 115 ó 220 voltios aproximadamente procedente de la red. Puede ser deseable continuar el calentamiento del artículo (continuando el paso de corriente a través del elemento de calentamiento o de otra forma) una vez que han cambiado sus dimensiones planares, por ejemplo, calentar un sustrato puesto en contacto con el mismo para asegurar una adhesión adecuada entre el artículo y el sustrato, mediante un adhesivo termo-activable o por otro medio.

La invención se ilustra en el dibujo adjunto, en el cual se ilustra una vista isométrica de una parte del elemento de calentamiento de la invención. El elemento comprende una capa 12 compuesta de un polímero conductor que exhibe comportamiento PTC. Adheridas a la capa 12 se encuentran las capas de wattiaje

5 constante 13a y 13b que están compuestas de un polímero conductor y que preferiblemente exhiben comportamiento PTC con una  $T_s$  mayor que en la capa 12. Las capas 13a y 13b están aseguradas a capas de hoja metálica corrugada 15a y 15b por medio de las capas de adhesivo 14a y 14b. Existe una pluralidad de ranuras formadas en filas escalonadas paralelas 17. Las ranuras serán en general algo más largas que como se muestra en el dibujo. Las porciones de borde de la lámina paralela a las perforaciones no contienen perforaciones. Cuando estas porciones de  
10 borde se separan, las aberturas llegan a tener una forma de diamante.

La invención se ilustra adicionalmente por el siguiente ejemplo, en el cual los porcentajes son en peso.

EJEMPLO

15 Miembros laminares de las composiciones y espesores indicados se montan en el orden mostrado:

- (1) Plomo; 0,01 cm de espesor.
- (2) Una mezcla de un copolímero de etileno/ácido acrílico (65 %) y negro de humo (35 %); 0,0125 cm de espesor.  
20
- (3) Una mezcla de un copolímero de etileno/acetato de vinilo (61 %) y negro de humo (39 %); 0,025 cm de espesor.
- (4) Una mezcla de polietileno de alta densidad (45%), un caucho de etileno/propileno (5%) y negro de humo (50 %); 0,051 cm de espesor.  
25
- (5) Como el miembro laminar (3).
- (6) Como el miembro laminar (2).
- (7) Como el miembro laminar (1).

30 Estas capas se aglomeran entre sí con calor y presión

y se exponen entonces a 6 megarads de radiación ionizante. Se prepara un elemento de calentamiento expandible creando, en el conjunto aglomerado, ranuras de 1,25 cm de longitud, en paralelo, pero en filas contrapeadas separadas entre sí por 0,06 cm; las ranuras de una fila están separadas entre sí en 0,25 cm. Se obtiene una lámina polimérica termo-recuperable, como sigue. Se extruye una lámina de 0,2 cm de espesor a partir de una mezcla de un copolímero de etileno/acrilato de etilo (88,4 %) (DPD 6181 de Unión Carbide), una dispersión de 1 parte de negro de humo en 3 partes de un copolímero de etileno/acetato de vinilo (9 %) (Colorant CC 004), sílice finamente dividida (3 %) (Cabosil) y un antioxidante (0,6 %); la lámina se reticula con radiación de 12 megarads; a partir de la lámina se corta una muestra de 25 x 10 cm, se estira a 50 cm y se mantiene en este estado hasta enfriarse. Una sección de un elemento de calentamiento preparado como anteriormente se ha descrito y de aproximadamente 25 x 10 cm, se conecta a una fuente de energía de 24 voltios y se deja calentar, tras lo cual se estira a 50 cm. El elemento de calentamiento, mientras está caliente, se aglomera a la muestra de la lámina termo-recuperable por medio de una capa de 0,0125 cm de espesor de un adhesivo que reblandece pero no fluye a unos 100°C. El calor producido por el calentador reblandece al adhesivo y, por aplicación de presión, se fusiona el calentador a la lámina recuperable. La lámina recuperable se vuelve a deformar para evitar su recuperación. El artículo resultante se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina la limitación sobre el miembro termo-recuperable. El calentador se conecta entonces a una fuente de energía de 24 voltios. El miembro termo-recuperable y el elemento de calentamiento se recuperan a sus dimensiones originales en el espacio de 2 minutos.

El calentador alcanza su temperatura de control de unos 115°C en 1 minuto aproximadamente. La contracción del miembro termorecuperable y del calentador se presentan de forma homogénea.

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Perfeccionamientos en elementos de calentamiento,  
del tipo que comprenden un par de electrodos y un miembro lamina-  
nar (A) que comprende un polímero orgánico y partículas elec-  
tricamente conductoras dispersadas en el polímero, en una can-  
tidad suficiente para hacer que el miembro sea electricamente  
conductor con una resistividad superior a 10 ohm.cm a tempera-  
tura ambiente; caracterizados porque los electrodos son electro-  
dos flexibles laminares que (i) están conectados a caras opuestas  
10 de dicho miembro laminar; (ii) son sustancialmente coplanares  
con dicho miembro laminar, (iii) están compuestos de un material  
que tiene una resistividad inferior a 10 ohm.cm a temperatura  
ambiente; y (iv) están adaptados para conectarse a una fuente  
externa de energía para hacer que pase corriente a través de di-  
cho miembro laminar; y porque dicho miembro laminar (A) y dichos  
15 electrodos laminares tienen una pluralidad de aberturas a través  
del espesor de los mismos, siendo las aberturas:  
(a) en el caso de un elemento de calentamiento que no esté de-  
formado en el plano del mismo, las aberturas son de un tamaño,  
20 forma y distribución tales que permiten que al menos una de las  
dimensiones del elemento en el plano del mismo se altere en el  
punto de fusión del polímero en un porcentaje que es de al menos  
30 %, basado en la dimensión original, sin ruptura completa del  
electrodo en cualquier punto, acomodándose el cambio dimensional  
25 mediante un cambio en la forma de las aberturas; o  
(b) en el caso de un elemento de calentamiento que ha experi-  
mentado deformación en el plano del mismo, las aberturas son  
las obtenidas por deformación de aberturas cuyo tamaño, forma  
y distribución permiten que al menos una de las dimensiones del  
30 elemento en el plano del mismo se altere en el punto de fusión

del polímero en un porcentaje que es al menos del 30 %, basado en la dimensión original, sin ruptura completa del electrodo en cualquier punto, acomodándose el cambio dimensional mediante un cambio en la forma de las aberturas.

5                    2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el miembro A está compuesto de un material que exhibe comportamiento PTC.

                    3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el miembro A tiene un valor  $R_{30}$  de al menos 6.

10                   4.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque los electrodos están compuestos de un material que comprende un polímero orgánico y partículas eléctricamente conductoras dispersadas en el mismo y son co-extensivos con el miembro A.

                    5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque el miembro A está compuesto de un material que exhibe comportamiento PTC y los electrodos están compuestos de un material que exhibe comportamiento PTC con una temperatura de conmutación que es superior a la temperatura de conmutación del miembro A.

20                   6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque los electrodos están compuestos de un metal que tiene una resistividad inferior a 1 ohm.cm a temperatura ambiente y una ductilidad al menos tan elevada como la del aluminio.

25                   7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el metal es plomo, aluminio o cobre.

                    8.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizados porque los electrodos son co-

30

rrugados.

5 9.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque las caras de los electrodos alejadas del miembro laminar están revestidas con un material aislante.

10 10.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el miembro A exhibe comportamiento PTC y en adición está caracterizado por comprender al menos una capa intermedia que (a) exhibe comportamiento de watiage constante a temperaturas inferiores a la temperatura de conmutación del miembro A; (b) está compuesta de un material que comprende un polímero orgánico y partículas eléctricamente conductoras dispersadas en el polímero, en cantidad suficiente para hacer que el miembro sea eléctricamente conductor; (c) tiene una resistividad superior a 10 ohm.cm; (d) está interpuesta entre el miembro A y un electrodo; y (e) exhibe comportamiento PTC con una temperatura de conmutación que es superior a la temperatura de conmutación del miembro A.

20 11.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque las aberturas son o corresponden a una pluralidad de ranuras rectas idénticas en filas paralelas igualmente espaciadas, superponiéndose entre sí las ranuras de filas adyacentes.

25 12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 11, caracterizados porque la distancia entre los bordes de ranuras adyacentes es de 0,25 a 1,25 cm, la longitud de cada ranura es de al menos 1,25 cm y la longitud de cada ranura es de 5 a 20 veces la distancia existente entre filas adyacentes de ranuras.

30 13.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque los electrodos

son sustancialmente co-extensivos con el miembro A.

5 14.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el porcentaje en el cual al menos una de las dimensiones del elemento puede alterarse es de por lo menos 100 % y la resistencia a temperatura ambiente no cambia en más del 20 % como resultado de dicha alteración.

10 15.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el elemento de calentamiento resultante se dispone adyacentemente a una de las caras de un material laminar termo-sensible.

15 16.- Perfeccionamientos según la reivindicación 15, caracterizados porque el material laminar es un adhesivo, un mastique, una película polimérica termo-recuperable o una película polimérica que puede hacerse termo-recuperable.

20 17.- Perfeccionamientos según la reivindicación 15 ó 16, caracterizados porque el material laminar y el elemento se aseguran entre sí mediante un adhesivo que es tixotrópico a la temperatura en la cual reblandece el material laminar.

25 18.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizados porque el elemento de calentamiento proporciona una cara del artículo y al menos algunas de las aberturas contienen una composición que fluye a la temperatura en la cual reblandece el material laminar.

30 19.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16, caracterizados porque el artículo resultante tiene la forma de un manguito termo-contráctil estando dispuesto el elemento de calentamiento sobre la superficie interior del mismo, teniendo la superficie interior un revestimiento sobre la misma de un mastique o adhesivo.

20.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 15 a 19, caracterizados porque se conectan los electrodos del artículo a una fuente exterior de energía para pasar corriente a través del miembro laminar A y proporcionar al menos parte del calor necesario para calentar el material laminar a una temperatura a la cual se hace sensible; y se permite o se fuerza al material laminar a dicha temperatura para que experimente un cambio dimensional en el plano del mismo.

21.- Perfeccionamientos según la reivindicación 20, caracterizados porque se sitúa el artículo en posición adyacente a un sustrato, se conectan los electrodos de dicho artículo a una fuente exterior de energía para pasar corriente a través del miembro laminar A y proporcionar al menos parte del calor necesario para calentar el material laminar a una temperatura a la cual se hace sensible, y se permite o fuerza el material laminar a dicha temperatura para que experimente un cambio dimensional en el plano del mismo, de modo que el artículo se conforma a la superficie del sustrato.

22.- Perfeccionamientos en elementos de calentamiento, del tipo que comprenden un par de electrodos y un miembro laminar (A) que comprende un polímero orgánico y partículas eléctricamente conductoras dispersadas en el polímero, en una cantidad suficiente para hacer que el miembro sea eléctricamente conductor; caracterizados porque los electrodos son electrodos flexibles laminares que (i) están conectados a caras opuestas de dicho miembro laminar; (ii) son sustancialmente coplanares con dicho miembro laminar; y (iii) están adaptados para conectarse a una fuente externa de energía para hacer que pase corriente a través de dicho miembro laminar; y porque dicho miembro laminar y dichos electrodos laminar y tienen una pluralidad de aberturas a través del

espesor de los mismos, siendo las aberturas de un tamaño, forma y distribución tales que permiten que al menos una de las dimensiones del elemento en el plano del mismo se cambie por un cambio en la forma de las aberturas.

5           23.- Perfeccionamientos según la reivindicación 22, caracterizados porque se dispone un material laminar termo-sensible y un elemento de calentamiento adyacente a una cara del material laminar, para producir un artículo termo-sensible.

10           24.- Perfeccionamientos en la producción de artículos, caracterizados por ue se conectan los electrodos del artículo de la reivindicación 23, a una fuente exterior de energía para pasar corriente a través del miembro laminar A y proporcionar al menos parte del calor necesario para calentar el material laminar a una temperatura a la cual se hace sensible; y se permite o se fuerza  
15 al material laminar a dicha temperatura para que experimente un cambio dimensional en el plano del mismo.

20           25.- Procedimiento para recubrir un sustrato, caracterizado porque se situa el artículo de la reivindicación 23, en posición adyacente al sustrato, se conectan los electrodos de dicho artículo a una fuente exterior de energía para pasar corriente a través del miembro laminar A y proporcionar al menos parte del calor necesario para calentar el material laminar a una temperatura a la cual se hace sensible, y se permite o fuerza el material laminar a dicha temperatura para que experimente un cambio dimensional en el plano del mismo, de modo que el artículo  
25 se conforme a la superficie del sustrato.

          26.- Perfeccionamientos en elementos de calentamiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

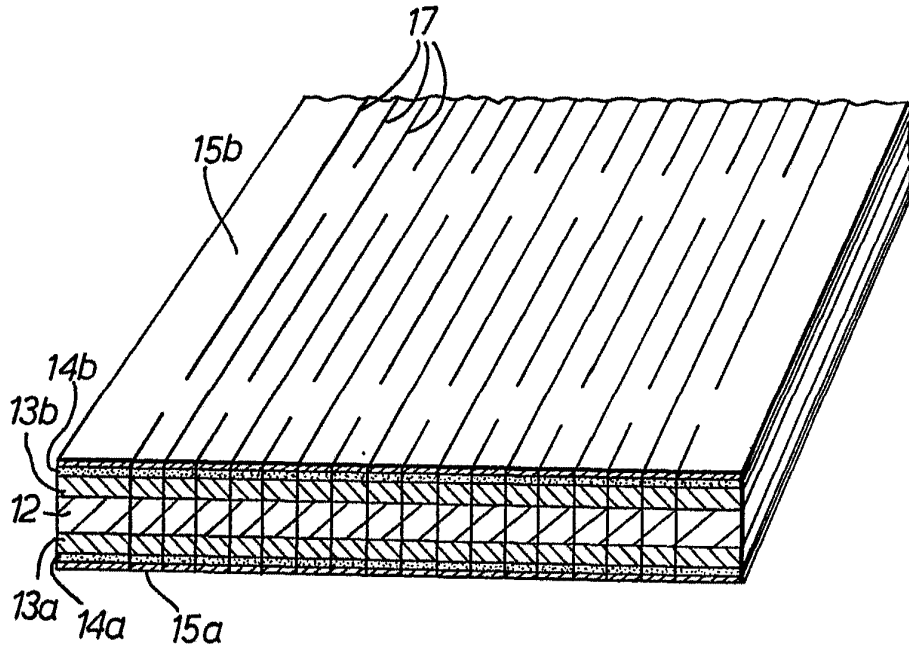
30           Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por

una sola cara.

Madrid, 18 MAR. 1977

RAYCHEM CORPORATION

*[Handwritten signature]*  
RAYCHEM CORPORATION  
10000 W. CENTRAL EXPRESSWAY  
DALLAS, TEXAS 75243



**ESCALA  
VARIABLE**

Madrid 14 FEB. 1977

**J. GOMEZ ACEBO Y MODES**  
Ingenieros de las Escuelas de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos