



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 320**

51 Int. Cl.:

**C09K 5/06** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05733679 .4**

96 Fecha de presentación : **07.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1620523**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54

Título: **Composición polimérica para el almacenamiento del calor que contiene un material de cambio de fase que acumula calor y un producto que incluye dicha composición.**

30

Prioridad: **08.04.2004 NL 1025910**

73

Titular/es: **CAPZO INTERNATIONAL B.V.  
De Mors 112  
7631 AK Ootmarsum, NL**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.04.2011**

72

Inventor/es: **Reezigt, Herman;  
Rouwers, Bartholomeus, Wilhelmus, Maria y  
Glastra, Hendrik**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.04.2011**

74

Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 356 320 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

- [0001]** La invención se refiere a una composición polimérica para el almacenamiento del calor según el preámbulo de la reivindicación 1, y a un producto según las reivindicaciones 12-16.
- 5 **[0002]** Esa composición polimérica se conoce del documento US-4209413. Esta composición conocida está en forma de gel en el que se dispersan partículas de un material que cambia de fase. Esto tiene el inconveniente de que para todos los fines prácticos, la composición debe estar contenida en un contenedor completamente cerrado y no se puede usar como material independiente mecánicamente estable. Además, el intervalo de temperaturas de la composición es sólo limitado y los procedimientos para su preparación son complejos.
- 10 **[0003]** La composición según la invención se puede usar como aditivo para una gran cantidad de materiales. Su uso en materiales de construcción como el cemento, ladrillos y láminas y elementos de construcción resistentes al calor, y en materiales poliméricos tales como tubos sintéticos ofrece, en particular, ventajas completamente nuevas para el calentamiento y el almacenamiento del calor.
- [0004]** Puesto que la composición es tanto química como mecánicamente estable a temperaturas elevadas (70°C-180°C), es muy adecuada para su uso como aditivo.
- 15 **[0005]** El aditivo según la invención presenta una emisión de calor constante. Además, el aditivo mantiene las características típicas de un polímero como la deformación plástica a temperaturas elevadas. Adicionalmente, la composición también puede presentar características como un poder de absorción de agua restringido, resistencia al fuego, y elevada capacidad calorífica así como capacidad para el almacenamiento del calor.
- 20 **[0006]** Debido a que el material que acumula calor está permanentemente unido al primer monómero polimerizado y el segundo monómero polimerizado o prepolímero mantiene sus propiedades durante los tratamientos mecánicos y a temperaturas elevadas de 70-180°C, la composición mantiene sus características poliméricas, su estructura y su efecto de acumulación de calor y como resultado de esto, es extremadamente útil como aditivo.
- 25 **[0007]** Ejemplos de un primer monómero que se pueden usar incluyen: compuestos de vinilo, poliols o polialcoholes, sulfuros y compuestos epoxi que tengan un grupo funcional que se pueda unir a un material de cambio de fase que acumula calor. En particular, son útiles el ácido (met)acrílico y el ácido dimetilolpropiónico, así como sus sales.
- 30 **[0008]** La elección del segundo o un tercer monómero o prepolímero está determinada por las propiedades físicas deseadas que deba tener una composición polimérica según la invención. Un ejemplo de un segundo monómero es un epoxi-acrilato que forma, junto con el primer monómero, una matriz térmicamente estable a la cual también está unida un material de cambio de fase, ya sea directa o indirectamente. Un segundo ejemplo es el isocianato, que en presencia de poliols se puede convertir por polimerización en poliuretano, que proporciona una matriz flexible a la cual está unida un material de cambio de fase al primer monómero. Con esto, el material de cambio de fase se puede atrapar en celdas cerradas que están unidas a una matriz polimérica sólida mediante una fase, en la que el material de cambio de fase ha sido asimilado en un gel. Así, un uso de la composición es: la aplicación como aditivo para espumas de poliuretano que posean una elevada capacidad de almacenamiento del calor. Estas espumas se pueden aplicar para varios propósitos, tales como mantas térmicas.
- 35 **[0009]** Se pueden usar materiales de cambio de fase conocidos. Puede ser un hidrato de una sal orgánica o inorgánica, y especialmente acetato sódico trihidratado.
- [0010]** Otras formas preferidas de las composiciones según la invención se describen en las reivindicaciones 2-11.
- 40 **[0011]** Uno de sus aspectos es un líquido o una pasta que aparece en las reivindicaciones 9-11.
- [0012]** La composición que se especifica en ellas es un líquido o una pasta en la que se embeben las composiciones según la invención anteriormente mencionadas en forma de partículas sólidas. Este líquido o pasta es particularmente adecuado para emplearlo directamente como aditivo para polímeros, por ejemplo, plastisoles de PVC. Este líquido o pasta presenta como gran ventaja que el proceso de molienda se ha vuelto innecesario y el tamaño de partícula de la composición polimérica es significativamente más pequeño que el tamaño de las partículas procedentes del proceso de molienda. Las partículas podrían tener un tamaño incluso inferior a 20 µm. Con ello, es posible la aplicación de la composición polimérica en finas capas.
- 45 **[0013]** A diferencia de la invención, con todos los procedimientos de producción habituales se obtiene una composición polimérica, en la que los materiales que acumulan calor no están unidos o están débilmente unidos al polímero en cuestión, cuya composición puede perder sus propiedades poliméricas por descomposición o deformación en la que los materiales de cambio de fase serían liberados durante la exposición a temperaturas elevadas (70-180°C) o

por tratamientos mecánicos.

5 **[0014]** Los monómeros, prepolímeros y materiales de cambio de fase que se pueden usar para el procedimiento de preparación son compuestos conocidos. Algunos ejemplos de estos compuestos se describen en las formas de realización preferidas anteriormente mencionadas según la invención. La polimerización se lleva a cabo mediante procedimientos habituales tales como polimerización radicalaria y polimerización por etapas. Los monómeros de acrilato se pueden polimerizar mediante polimerización radicalaria con la ayuda de un iniciador radicalario que se descompone térmicamente tal como Vazo® 52 (2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo). La polimerización por etapas es, por ejemplo, una reacción de adición entre un polioliol y un isocianato, si se quiere acelerada por un catalizador, como Dabco® 33-LV. La ventaja de los dos procedimientos mencionados es que se pueden aplicar en condiciones habituales y a diferentes temperaturas.

10 **[0015]** La ventaja de una composición polimérica en forma de aditivo y, ciertamente, en forma de líquido o pasta, es que es muy simple de usar en los procedimientos existentes. Por ejemplo, la composición polimérica, que haya sido polimerizada *in situ* en un plastificante, por ejemplo, diisononilftalato o en un polioliol, por ejemplo, Terathane 1000, se puede añadir inmediatamente a las fórmulas de recubrimiento existentes. De esta forma, la viabilidad de la composición polimérica no se verá afectada por técnicas complejas y económicamente no factibles, tales como técnicas de vacío y el encapsulamiento de materiales de cambio de fase.

15 **[0016]** Los materiales de cambio de fase están en estado fundido, mezclados con la mezcla de monómeros de acrilato. De esta forma se usará menos agua para obtener una disolución homogénea. Las sales hidratadas producidas aplicando una disolución de un material de cambio de fase tienen un mayor contenido en agua de cristalización, en comparación a cuando se usan materiales de cambio de fase fundidos. Debido a que estos hidratos tienen un menor punto de fusión que los hidratos equivalentes con un menor contenido en agua de cristalización, no son deseables.

20 **[0017]** Así, si se desea, y para la obtención de una composición polimérica que comprende un material de cambio de fase que acumula calor, en primer lugar se polimeriza una mezcla del primer monómero en presencia de un material de cambio de fase que acumula calor según un procedimiento convencional, por ejemplo en un gel, y posteriormente, el producto obtenido se añade a al menos uno del segundo monómero o prepolímero, tras lo cual, el producto obtenido se polimeriza mediante un procedimiento conocido. Con este procedimiento, en primer lugar se puede unir, por ejemplo, un material de cambio de fase que acumula calor a un polímero, tras lo cual, el polímero con el material de cambio de fase se atrapa en una matriz de un segundo polímero. Con estos procedimientos de preparación es importante que los materiales de cambio de fase que están presentes en la mezcla cristalicen. Esto se puede conseguir, por ejemplo, dejando que la mezcla obtenida se enfríe o añadiendo un cristal de siembra.

25 **[0018]** Para el uso de la composición polimérica como producto final, es conveniente que la composición según la invención sea un compuesto sólido y coherente.

30 **[0019]** Además, los derechos exclusivos reivindicados comprenden un producto en el que se usa la composición polimérica según la invención, así como un procedimiento para su producción. Cuando la composición se obtiene en estado sólido, se puede moler y los granulados, gránulos o polvos obtenidos se pueden usar como aditivo. Cuando, por otra parte, la composición está en un estado sólido blando, es fácil añadir esto a un compuesto.

35 **[0020]** Además del uso con materiales de construcción y materiales poliméricos, los productos según la invención se pueden usar en: contenedores de agua caliente, placas para mantener los alimentos calientes, osos de peluche, aislantes o calentadores de motores, instalaciones industriales, paquetes térmicos para fines médicos, suelas para calzado, guantes, medios para descongelar, radiadores, en particular, calefacción de suelo radiante y materiales aislantes. Así, el número de aplicaciones de la invención es casi ilimitado.

40 **[0021]** Se observa que el documento US-S-4.585.843 describe el uso de un material de cambio de fase como disipador térmico para captar el exceso de calor de la reacción generada durante un procedimiento de preparación de un gel polimérico. Con este fin, simplemente se añade al gel en el reactor una cantidad dada de este material. El producto final de la reacción no es una composición que tenga propiedades de acumulación de calor.

45 **[0022]** El documento US-B1-6.200.681 se refiere a la preparación de una composición que acumula calor (de hecho, una cera de parafina) en la que el material de cambio de fase está presente en forma de microcápsulas, cada una que comprende un núcleo de este material y una envuelta de un polímero. El procedimiento de preparación descrito en el documento no se puede usar con sales hidratadas.

50 **[0023]** El documento US-A-5.709.945 también describe el uso de un material de cambio de fase como núcleo de una microcápsula rodeada por envueltas de, respectivamente, una cera hidrófoba y diversos polímeros. En el documento DE-A1-10.218.977 se describe un producto similar: un núcleo de un material de cambio de fase rodeado por una envuelta.

**[0024]** El documento EP-A-0.693.542 describe medidas para prevenir el sobreenfriamiento de un material de cambio de fase y no tiene relación con la presente invención. El documento WO 03 068 414 describe una goma de silicio en la que están dispersas las partículas del material de cambio de fase. El documento US 5.637.389 describe una composición que tiene una matriz de un polímero orgánico con una estructura de celdas abiertas que contiene materiales de cambio de fase. El documento WO 03 085 346 describe un material de yeso para el recubrimiento de paredes o un polímero que contiene partículas de material de cambio de fase. Para todos estos, la publicación cuenta que la idea de la invención, en la que se basa la presente invención, no es conocida o no puede derivar de ella.

**[0025]** La presente invención se explicará mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

**Ejemplo 1**

**[0026]** A continuación se describe un ejemplo de un procedimiento para la producción de una composición polimérica donde la matriz polimérica es un acrilato al que está unido acetato sódico trihidratado. La matriz de acrilato comprende un epoxi-acrilato como segundo monómero. Esta matriz de acrilato presenta la ventaja de que es estable a 180°C y presenta muy poca dilatación con compuestos polares tales como el agua o polioles específicos. El producto se puede moler en un polvo fino y se puede aplicar de inmediato como aditivo en polímeros y plásticos.

**Preparación 1**

**[0027]**

1. Mezclar los monómeros, que son ácido acrílico y epoxi-acrilato (también puede ser un monómero diferente)

1.1 8 gramos de ácido acrílico con 8 gramos de epoxi-acrilato

2. Añadir glicerol y agente humectante

2.1 0,2 gramos de agente humectante y 1 gramo de glicerol

3. Neutralizar con hidróxido sódico para obtener acrilato sódico

3.1 9 gramos de hidróxido sódico (50%)

4. Calentar la mezcla de monómeros (= producto de las etapas 1, 2 y 3) a 70°C

5. Calentar cristales de acetato sódico trihidratado a 70°C, líquido claro.

6. Mezclar la mezcla de monómeros con cristal fundido

6.1 Añadir 73 gramos de sal hidratada fundida

7. Mezclar hasta obtener una mezcla homogénea

8. Añadir iniciador y agitar

8.1 Añadir 0,8 gramos de iniciador, por ejemplo, Vazo 52

9. Verter la mezcla en menos de un minuto en un contenedor. Después de un minuto se inicia la polimerización y se formará una composición polimérica.

Las propiedades físicas medidas según el procedimiento de medición mencionado a continuación.

Forma física	Sólida
Densidad del producto	1150 kg/m <sup>3</sup>
Densidad en polvo	800 kg/m <sup>3</sup>
Color	Blanco
Capacidad de almacenamiento de calor	2500 J/kg.K
Capacidad neta de almacenamiento de calor*	150 kJ/kg
*= Valor medio en un intervalo de temperaturas entre 40°C y 60°C	

**Ejemplo 2**

**[0028]** A continuación se describe un ejemplo de un procedimiento para la producción de una composición polimérica *in situ* en un plastificante donde la matriz polimérica es un acrilato al que está unido acetato sódico trihidratado. La matriz de acrilato comprende un epoxi-acrilato como segundo monómero. Esta matriz de acrilato tiene la ventaja de que es estable a 180°C y presenta muy poca dilatación con compuestos polares tales como el agua o polioles específicos. El producto final es una pasta con la ventaja de que ya no es necesaria la molienda.

**Preparación 2**

**[0029]**

1. Mezclar los monómeros, que son ácido acrílico y epoxi-acrilato (también puede ser un monómero diferente)

1.1 8 gramos de ácido acrílico con 8 gramos de epoxi-acrilato

2. Añadir glicerol y agente humectante

2.1 0,2 gramos de agente humectante y 1 gramo de glicerol

3. Neutralizar con hidróxido sódico para obtener acrilato sódico

3.1 9 gramos de hidróxido sódico (50%)

4. Calentar la mezcla de monómeros (= producto de las etapas 1, 2 y 3) a 70°C

5. Calentar cristales de acetato sódico trihidratado a 70°C, líquido claro.

6. Mezclar la mezcla de monómeros con cristal fundido

6.1 Añadir 73 gramos de sal hidratada fundida

7. Mezclar hasta obtener una mezcla homogénea

8. Calentar el plastificante a 72°C y añadir el 2% de emulsionante

9. Añadir la mezcla homogénea paso a paso al plastificante caliente con agitación

10. Añadir iniciador y agitar

10.1 Añadir 0,8 gramos de iniciador, por ejemplo Vazo 52

11. Agitar la mezcla de reacción hasta que todos los monómeros se polimericen y dejar que el producto se enfríe.

**[0030]** Las propiedades físicas de una composición polimérica se han medido con el siguiente procedimiento.

**[0031]** La muestra a medir se colocó en el sensor mostrado, en el que, en un espacio aislado, se midió la absorción de calor de la muestra así como la emisión de calor del sensor. El sensor, fabricado en aluminio, tiene una capacidad calorífica de 910 J/kg.K, un peso de 2,553 kg y la temperatura inicial fue de 80°C.

Se utilizarán las fórmulas siguientes:

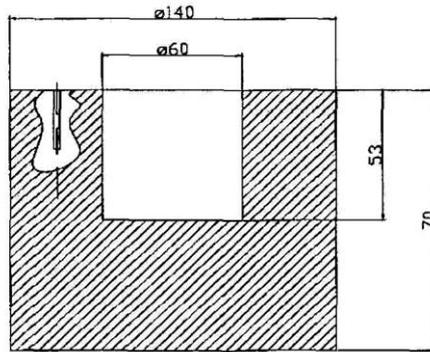
$$Q_{\text{absorbida}} = Q_{\text{emitida}}$$

$$Q_{\text{sensor}} = Q_{\text{muestra}}$$

$$m \times c \times \Delta T = (m \times \Delta T)$$

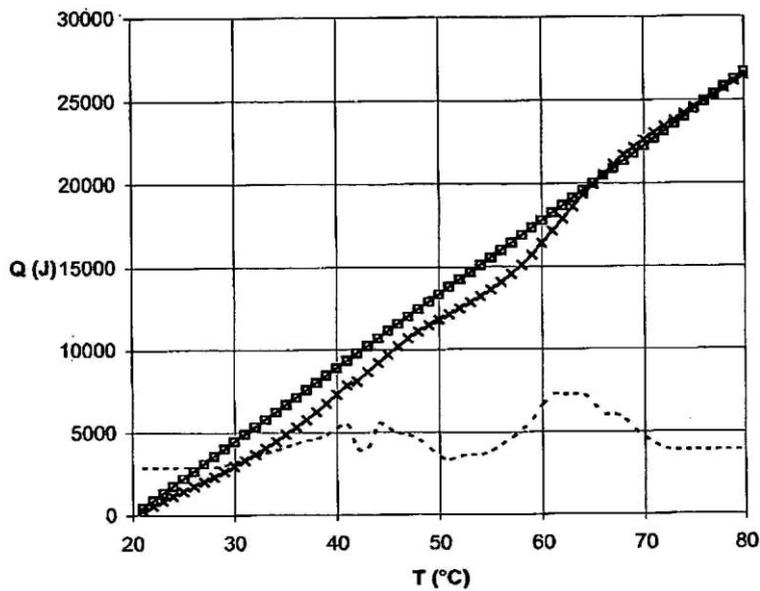
$$c_{\text{muestra}} = ((m_{\text{sensor}} \times c_{\text{sensor}} \times \Delta T_{\text{sensor}})) \times \frac{1}{(m_{\text{muestra}} \times \Delta T_{\text{muestra}})}$$

**[0032]** Véase el siguiente dibujo para el sensor de aluminio:



Material: aluminio 1 stuks

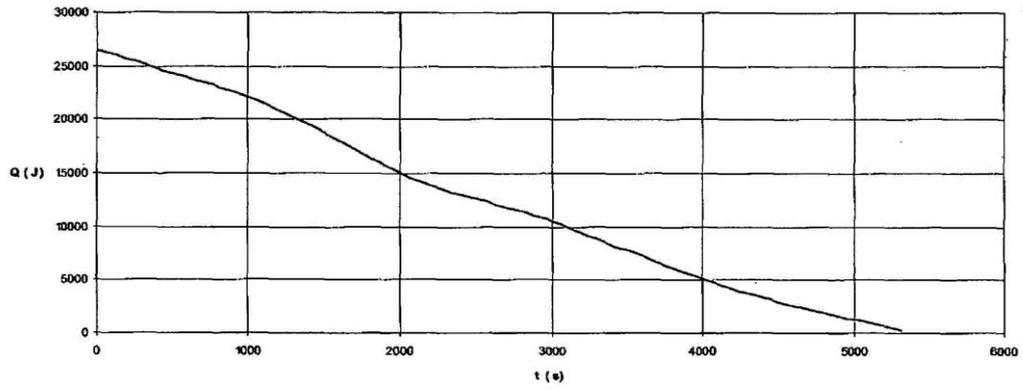
Tabla relativa a la capacidad calorífica y la absorción de energía en forma de calor en 0,1 kg de matriz de poliuretano que contiene acetato trihidratado en un gel de polímeros de acrilato en estado sólido y según la invención.



—□— : absorción de calor Q con una capacidad calorífica media de 4445 J/kg.K (J)  
 —x— : capacidad calorífica c [J/K] en relación a la temperatura  
 ----- : capacidad calorífica c [J/K] en relación a la temperatura

5 Tabla de emisión de calor de 0,1 kg de poliuretano sólido durante un período de tiempo, que contiene acetato sódico trihidratado en un gel de poliácrlato según la invención.

1.0 **[0033]** Compárese esto con las propiedades del agua, un líquido que tiene una capacidad calorífica de 4180 que, en una prueba similar, había transferido toda su energía en 180 segundos. Es precisamente esta característica de emisión del calor de manera muy lenta, lo que hace a la composición polimérica tan especial, que contiene una matriz de poliuretano que tiene un acetato sódico trihidratado unido. En pocas palabras, la composición polimérica permanece caliente más tiempo, por lo que este calor se puede utilizar durante un largo período, ya que no se emitirá rápidamente.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición polimérica para el almacenamiento de calor que comprende un material de cambio de fase que acumula calor, **caracterizada porque** la composición comprende un primer monómero al que está unido el material de cambio de fase, y al menos un segundo monómero o prepolímero que determina las propiedades físicas de la composición, el material de cambio de fase que tiene una temperatura de cambio de fase y la composición que es sólida tanto por debajo como por encima de la temperatura de cambio de fase;
- donde el material de cambio de fase es una sal hidratada;
- y donde el segundo monómero es un epoxi-acrilato alifático.
- 10 2. Composición polimérica según la reivindicación 1 **caracterizada porque** la composición comprende entre el 1 y el 90% molar del primer monómero, siendo el resto el segundo monómero o prepolímero.
3. Composición polimérica según la reivindicación 1 ó 2 **caracterizada porque** el primer monómero contiene un grupo funcional al que está unido el material de cambio de fase.
4. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones previas **caracterizada porque** la composición comprende una matriz a la que está unida el material de cambio de fase.
- 15 5. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizada porque** el primer monómero es un compuesto de vinilo o un compuesto de hidroxilo que contiene un grupo carboxilo, así como sus sales.
6. Composición polimérica según la reivindicación 1 **caracterizada porque** la sal es acetato sódico trihidratado.
- 20 7. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizada porque** la composición contiene una serie de materiales de cambio de fase diferentes entre sí.
8. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizada porque** la composición tiene una base de un poliacrilato al que está unido el acetato sódico trihidratado, dicho poliacrilato que está incorporado a una matriz de poliuretano.
- 25 9. Composición polimérica que comprende un material de cambio de fase que acumula calor **caracterizada porque** la composición es un líquido o una pasta que es adecuado como aditivo que contiene una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en forma de partículas sólidas.
10. Composición polimérica según la reivindicación 9 **caracterizada porque** las partículas están recubiertas con una capa protectora.
- 30 11. Composición polimérica según la reivindicación 9 ó 10 **caracterizada porque** el líquido comprende poliol o diisonoilftalato.
12. Producto que acumula calor que comprende como aditivo una composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Producto según la reivindicación 12, donde el aditivo se ha aplicado en forma de gránulos o polvos.
- 35 14. Producto según la reivindicación 12, donde el aditivo se ha aplicado en forma de líquido o pasta.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

Esta lista de referencias citadas por el solicitante está prevista únicamente para ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto el máximo cuidado en su realización, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP declina cualquier responsabilidad al respecto.

5 **Documentos de patente citados en la descripción**

- US 4209413 A [0002]
- US S4585843 A [0021]
- US 6200681 B1 [0022]
- US 5709945 A [0023]
- 10 • DE 10218977 A1 [0023]
- EP 0693542 A [0024]
- WO 03068414 A [0024]
- US 5637389 A [0024]
- WO 03085346 A [0024]