

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 006**

51 Int. Cl.:
C09K 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03782478 .6**
96 Fecha de presentación: **23.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1590418**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2005**

54 Título: **Material de control de temperatura de cambio de fase y procedimiento para la fabricación de un material de control de temperatura de cambio de fase**

30 Prioridad:
02.01.2003 DE 10300300
24.03.2003 DE 10313101

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.03.2012

73 Titular/es:
Rubitherm Technologies GmbH
Sperenberger Strasse 5a
12277 Berlin , DE

72 Inventor/es:
FIEBACK, Klaus y
LINDENBERG, Götz

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 377 006 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

Material de control de temperatura de cambio de fase y procedimiento para la fabricación de un material de control de temperatura de cambio de fase.

5 La invención se refiere a la utilización de un material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con las características de la reivindicación 1 y a un material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con las características de la reivindicación 2.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un material de control de temperatura de cambio de fase a base de una sal con una porción de parafina.

10 Ya se conocen desde hace mucho tiempo materiales acumuladores de calor latente a base de una sal, en particular de un hidrato de sal. No obstante, precisamente en materiales acumuladores de calor latente se plantea el problema de la deformación térmica durante la solidificación. También se habla de sobreenfriamiento. Como se conoce, durante la solidificación se cede una cantidad elevada de calor a temperatura prácticamente constante. Ahora se han observado en materiales acumuladores de calor latente basados en sal diferencias de temperatura de 5 a 10 y a veces más grados en comparación con la temperatura de diseño o bien la temperatura prevista, a la que debería iniciarse propiamente la solidificación. En particular, para una utilización en la climatización de edificios o bien de espacios, esto significa, a la vista de las diferencias implicadas con ello en el nivel de temperatura real durante la emisión de calor, que no se pueden aplicar tales materiales acumuladores de calor latente.

15 A ello hay que añadir que los materiales acumuladores de calor latente a base de parafina, que se conocen de la misma manera desde hace mucho tiempo, no siempre pueden cumplir la especificación dada, en particular las especificaciones técnicas de edificios (peligro de incendio).

20 Se conoce a partir del documento US-PS 5.532-039 emplear, con la ayuda de material de control de temperatura de cambio de fase microencapsulado en un componente de aislamiento térmico constituido de tipo celular, diferentes materiales acumuladores de calor latente también dentro de la misma célula. De esta manera, debe incrementarse el margen de la temperatura, en el que el componente de aislamiento es efectivo térmicamente. Pero un margen grande de temperatura, en el que tal componente es efectivo, no es deseable precisamente para muchos casos de aplicación. De todos modos no es deseable, si se añade que en un material de control de temperatura de cambio de fase basado en cualquier caso en sal, se puede producir una deformación térmica imprevisible, por ejemplo durante la emisión de la energía térmica.

25 Se conoce a partir del documento US 4.561.989 un material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal, que contiene un disolvente. No se habla de una influencia sobre el material de control de temperatura de cambio de fase en el sentido de que resulta una temperatura de solidificación distinta a la temperatura de solidificación de diseño y esto de forma selectiva.

30 Además, se conoce todavía a partir del documento EP 1215259 A un material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal con una porción de disolvente. Aquí tampoco se aborda la cuestión de un ajuste selectivo de la temperatura de solidificación del material de control de temperatura de cambio de fase desviándose de la temperatura de solidificación de diseño. Tampoco en conexión con la climatización de espacios.

35 La invención se ha planteado el cometido de indicar una utilización de un material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal con una porción de parafina y con una porción de disolvente de manera ventajosa para la climatización de espacios o bien proporcionar un material de control de temperatura de cambio de fase de este tipo.

40 Este cometido se soluciona en las reivindicaciones 1 y 2 ya mencionadas.

45 La porción de parafina es menor que la porción de sal y la parafina está dispuesta distribuida de una manera homogénea en la sal. Debido a la porción más reducida de parafina sucede que no se suprimen las propiedades asociadas esencialmente a la sal, como por ejemplo una inflamabilidad más reducida o ausente. La distribución homogénea proporciona previsiblemente las propiedades deseadas en el material de control de temperatura de cambio de fase. De manera sorprendente se ha mostrado que ya una porción relativamente reducida de parafina en el material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal actúa como formador de germen y prácticamente no se pueden producir los llamados "efectos de sobreenfriamiento" durante la solidificación del material de control de temperatura de cambio de fase, que son responsables esencialmente de dichas diferencias de temperatura. Lo mismo se muestra también en la acumulación de calor, es decir, durante la transición de los estados agregados desde sólido hasta líquido. La temperatura de emisión llega a ser incluso más estable después de la transición de los primeros ciclos. El agua de cristalización presente en el estado fundido –en un hidrato de sal– con la parafina que se encuentra en ella, dado el caso también con el disolvente que se encuentra en ella, como se indica a continuación todavía con más detalle, se adiciona durante la refrigeración o bien durante la solidificación implicada con ello de nuevo de manera homogénea y estable al cristal salino. La parafina forma en cada proceso de

solidificación de nuevo su superficie de germen, lo que excita la formación inmediata de germen igualmente en la sal. También es muy ventajosa la modificación del volumen (reducción) apreciable que se produce en la parafina en el transcurso de la solidificación. También ésta actúa como excitador sobre la formación de germen de la sal. A este respecto, tampoco es necesario que la parafina esté distribuida inmediatamente, por decirlo así "desnuda" en la sal.

5 En principio puede estar dispuesta distribuida también tal vez microencapsulada en la sal. Con respecto a la microencapsulación se remite, por ejemplo, a los documentos WO99/41067 o US 4.708.812 B1. Además se remite también a las publicaciones de la Firma BASF, en último término al seminario técnico Sobic, 3 de Diciembre de 2003, y también al lugar de la literatura Schossig, P.; Henning, H.-M.; Raicu, A. "Mikroverkapselte Phasenwechselmaterialen in Wandverbundsystemen" en: 11° Symposium thermische Solarenergie Mayo 07-11 de

10 2001, ISBN 3-934681-14-X. En principio, se trata de una envoltura de polímero de un material de cambio de fases como especialmente parafina. Se producen partículas con un tamaño de 3 a 20 μm .

Como otra tecnología para la distribución fina de PCM como especialmente parafina, para la obtención en primer lugar de un material en polvo, se puede mencionar también la adición a partes de silicio, como se conoce, por ejemplo, a partir del documento US-PS 5.211.949.

15 La parafina está disuelta en el material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal, En general se trata de una emulsión.

Se prefiere que la parafina esté presenta en el material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal en una forma que corresponde a una solución. En general, se trata de una emulsión. Por lo tanto para la disolución se utiliza con preferencia un emulgente. Adicionalmente, para la mejora del comportamiento de solución y, dado el caso, para la reducción selectiva del punto de congelación se puede emplear un alcohol mono o polivalente u otra sustancia, que contiene grupos hidroxilo (por ejemplo, azúcar) o bien una sustancia que disuelve hidrato de parafina y/o hidrato de sal (por ejemplo, urea). En principio, se conocen como disolventes para parafina, por ejemplo, también éter y cloroformo. Se ha mostrado de manera sorprendente que una sustancia que disuelve parafina como urea, donde los procesos que se desarrollan en particular entre la urea y la parafina se designan también como unión de

20 inclusión, puede sustituir también al emulgente. De cualquier modo no es necesario ningún emulsionante adicional en este caso. Con la porción de disolvente, pero en particular con una porción de dicho alcohol se puede controlar la medida de la reducción del punto de congelación. Por ejemplo, para ajustar de manera selectiva una temperatura de solidificación que se desvía de la temperatura de solidificación de diseño de un material de control de temperatura de cambio de fase específico basado en sal. A ello se da una importancia especial, puesto que, como se sabe,

25 30 solamente se conocen materiales acumuladores de calor latente basados en sal con temperaturas de diseño a distancia comparativamente grande.

Por ejemplo, un material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal con una temperatura de diseño (temperatura de solidificación) de 29°C se puede ajustar de esta manera paso a paso o bien incluso sin escalonamiento a temperaturas de solidificación definidas, alcanzadas de nuevo en cada ciclo, de 28, 27, 26°C y así sucesivamente hasta 22, 21 o incluso 20°C, también a valores intermedios correspondientes. El valor ajustado de esta manera de la temperatura de solidificación se ha revelado entonces como estable en el ciclo de la manera descrita.

35

Como parafina se emplea con preferencia parafina con una temperatura de fusión igual que la de la sal, o la cantidad predominante del material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal.

40 También es ventajoso que absorber el material de control de temperatura de cambio de fase en una espuma de poros abiertos y/o en una estructura de fibra que ofrece espacios capilares y/o en una estructura de grafito de poros abiertos.

Tal absorción de material de control de temperatura de cambio de fase ya se ha descrito con ejemplos de realización también con relación al material de control de temperatura de cambio de fase basado en parafina (ver, por ejemplo, el documento WO 98/53264).

45

La porción de parafina puede estar, por ejemplo, entre 0,1 y 10 % con respecto a la masa total. De manera más preferida entre 0,5 y 5 %, todavía más preferida entre 0,5 y 3 % y, además, se prefiere entre 1 % y 2,5 %, ofreciéndose también un contenido de parafina de 1,5 ó 2 %. Adicionalmente, puede estar previsto un disolvente y/o emulgente puede estar, en resumen, en el intervalo de 0,5 a 10 % o bien con preferencia en uno de los valores intermedios ya mencionados anteriormente para el contenido de parafina. Las indicaciones porcentuales deben entenderse en cada caso en porcentaje de la masa total. En este caso es posible que las cantidades mencionadas de parafina, por una parte, y de disolvente / emulsionante, por otra parte, estén previstas aproximadamente en partes iguales. Pero, por otra parte, también la cantidad de disolvente y, dado el caso, de emulsionante puede ser claramente más alta que la porción de parafina. No obstante, según la sal utiliza o por otros aspectos, esta porción puede ser también más reducida.

50 55

Con respecto al material de absorción, se prefiere especialmente una espuma de poros abiertos como es proporcionada por la espuma de resina de melamina. Esta espuma es totalmente de poros abiertos, de manera que

se posibilita una impregnación de la espuma con el material de control de temperatura de cambio de fase. La espuma tiene con preferencia capacidad de recuperación elástica. Pero, en principio, también se puede utilizar espuma dura.

5 Otro material de absorción ventajoso se obtiene a través de materiales de grafito poroso, como se conoce, por ejemplo, bajo el nombre comercial Sigral de la Firma SGL Carbon Group. Se trata de placas compuestas que presentan en el estado impregnado, es decir, en el estado impregnado con material de control de temperatura de cambio de fase, una porción de grafito del 10 por ciento en volumen, y hasta 80-90 % de material de control de temperatura de cambio de fase (dado el caso, también todavía porciones de aire). A base de grafito es posible también la fabricación de un granulado, que está fabricado también de copos de grafito expandido. Estos copos están impregnados entonces de nuevo con un material de control de temperatura de cambio de fase.

10 También es posible añadir al material de control de temperatura de cambio de fase todavía un agente espesante. Con respecto al agente espesante se puede tratar, por ejemplo, de un agente tixotrópico habitual. Un ejemplo concreto es tal vez poliglicol éter. También son adecuados ácidos grasos superiores. Por ejemplo, también la sustancia conocida bajo el nombre comercial Lamazit de la Firma Grünau, Illertissen. El emulgente mencionado, empleado con preferencia para el apoyo de la solubilidad de la parafina en el disolvente, o también el emulgente utilizado como disolvente, se pueden emplear, a través de dosificación correspondiente, también como agente espesante. En presencia de un agente espesante existe la ventaja de que incluso en el estado caliente, en el que tiene lugar normalmente una licuación del material de control de temperatura de cambio de fase, entonces existe todavía un líquido pesado, en el sentido de una consistencia gelatinosa. Por ejemplo en las zonas marginales o en el caso de una separación imprevista de un cuerpo acumulador de calor latente de este tipo no se produce todavía o no en una medida esencial una salida de material de control de temperatura de cambio de fase.

15 Como material absorbente, en el que se incorpora el material de control de temperatura de cambio de fase, se contemplan también materiales orgánicos como plástico o celulosa. En este caso, el material absorbente puede presentar una capilaridad propia o se pueden proporcionar espacios capilares creados a través de la confluencia de partículas pequeñas de material absorbente entre las partículas. Como parafina se emplean con preferencia productos, que poseen un contenido lo más alto posible de N-parafina y posibilitan un ajuste preciso del punto de solidificación, como por ejemplo los productos RUBITHERM RT. Especialmente preferido es un contenido de n-parafina > 80 %.

20 El material de control de temperatura de cambio de fase se fabrica con preferencia de la siguiente manera: en primer lugar se mezcla la sal con la porción de agua correspondiente. A continuación se añaden a temperaturas, que están de 10 a 60 K por encima del punto de solidificación de la mezcla, a la masa de hidrato de sal presente como líquido, en secuencia discrecional los productos parafina, disolvente y emulgente. La mezcla se realiza en el estado líquido. Por ejemplo, a través de agitación vigorosa. Tal vez durante un período de tiempo de ¼ y 1 hora, siendo suficiente en general ½ hora. Entonces resulta un líquido oleoso de viscosidad elevada.

35 La parafina está presente entonces en forma finamente dispersa con respecto a la sal.

En el caso de la incorporación posterior preferida en espuma, por ejemplo la espuma de resina de melamina de poros abiertos mencionada, se realiza entonces esta incorporación, por ejemplo, a través de laminación. La espuma se aplasta y se pone la mezcla de sal / parafina líquida en contacto con la espuma aplastada. En el transcurso de una recuperación elástica se aspira entonces totalmente la espuma. De manera alternativa, la mezcla líquida se puede incorporar también a través de presión negativa o a través de sobrepresión en el soporte configurado, por ejemplo, como espuma.

El emulsionante mencionado actúa, dado el caso, también adicionalmente al disolvente, con efecto de reducción del punto de congelación.

45 El material de control de temperatura de cambio de fase descrito aquí está conectado con el efecto sorprendente de que después de alcanzar la temperatura de solidificación, el material de control de temperatura de cambio de fase no está todavía duro, sino que presenta una consistencia aproximadamente del tipo de mantequilla. Esta consistencia del tipo de mantequilla se mantiene aproximadamente sobre un intervalo de temperatura de 5°C. Cuando, por ejemplo, la temperatura de solidificación del material de control de temperatura de cambio de fase es 22°C, se puede observar hasta 16, 17°C una consistencia del tipo de mantequilla, que corresponde a mantequilla dura. A temperaturas inferiores se ajusta una dureza, como presenta también otro material de control de temperatura de cambio de fase basado en sal cuando se queda por debajo de la temperatura de solidificación. Pero no de forma repentina, sino por ejemplo en una transición, en el ejemplo mencionado, hasta aproximadamente 10°C.

55 En el caso de introducción del material de control de temperatura de cambio de fase en los poros finos de una espuma de poros abiertos, como por ejemplo en la espuma de resina de melamina mencionada, se puede observar dicha consistencia del tipo de mantequilla durante un intervalo de temperatura un poco más reducido. En el ejemplo mencionado, con la temperatura de solidificación desde 22°C hasta aproximadamente 18°C, dándose entonces a partir de aproximadamente 12°C, 13°C la dureza de un material de control de temperatura de cambio de fase basado

en sal solidificado habitual.

El material de control de temperatura de cambio de fase formado de esta manera se soldado con preferencia todavía en una lámina, en particular una lámina hermética a la difusión de vapor. Esto para contrarrestar la pérdida de agua a través de evaporación o la absorción de agua a través de efectos higroscópicos,

- 5 En particular, tal lámina puede estar unida también a través de sellado o soldadura consigo misma. Se prefiere fabricar una costura de unión más ancha, para poder excluir realmente difusiones.

10 En algunos hidratos de sal puede ser importante ajustar la porción de agua exactamente a $\pm 2\%$ para obtener otros efectos de fomento de gérmenes para la prevención de efectos de sobreenfriamiento. A través de una "escasez de agua" de este tipo ajustada de forma selectiva, se forman ya por encima de la temperatura de solidificación del hidrato en primer lugar pobre en agua, que conducen entonces en la práctica todavía a una mayor comodidad de uso. (Por ejemplo, en lugar de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se puede ajustar una estequiometría de $\text{CaCl}_2 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$).

También estos gérmenes se distribuyen debido a la emulsión altamente viscosa de una manera uniforme en el volumen.

15 A través de la adición de parafina a la sal se consigue una estructura cristalina controlada muy fina, densamente empaquetada (cristales pequeños con poco espacio intermedio). De ello resulta una modificación muy reducida del volumen durante el cambio de fases, prácticamente sólo se produce la modificación del volumen del agua con la modificación respectiva de la temperatura. Esto es importante, por ejemplo, para aplicaciones técnicas de calor. Esta influencia sobre la estructura del cristal a través de la parafina presente finamente dividida es apoyada todavía adicionalmente durante la incorporación en una espuma, como se ha descrito.

20 Ejemplos:

1. A 1 mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se añadieron, además, 0,5 mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. A ello se añadieron aproximadamente 5 gramos de una mezcla de tolueno, acetona, un emulgente y parafina con la temperatura de fusión de 20° . La solución obtenida de esta manera se solidificó aproximadamente a 22°C .

25 2. A 100 partes en masa de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se añadieron 9 partes en masa de una mezcla de parafina (punto de solidificación 20°C) y un emulgente, así como 7 partes en masa de etandiol como disolvente. En este caso, se ajustó de la misma manera un punto de solidificación de 22°C .

3. A 100 partes en masa de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se añadieron 9 partes en masa de una mezcla de parafina con un punto de solidificación de 30°C y un emulgente así como 2 partes en masa de etandiol. Se ajustó un punto de solidificación de aproximadamente 25°C .

30 4. (Ejemplo comparativo con la reivindicación 2). A 100 partes en masa de $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (punto de solidificación 47°C) se añadieron 9 partes en masa de una mezcla de parafina (punto de solidificación 54°C) y un emulgente, así como 10 partes en masa de D-glucosa. Se ajustó un punto de solidificación de aproximadamente 41°C ,

35 5. (Ejemplo comparativo con la reivindicación 2). A la mezcla de sal de 60 partes en masa de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 40 partes en masa de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (punto de solidificación 31°C) se añadieron como disolvente otras 5 partes en masa de urea y a continuación se disolvió allí 1 parte en masa de parafina con un punto de solidificación de 30°C . La mezcla resultante mantiene su punto de solidificación de 31°C , pero pierde su tendencia a efectos de sobreenfriamiento.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Utilización de un material de control de temperatura de cambio de fase a base de una sal en la climatización de edificios y de espacios, con una porción de parafina, en la que la porción de parafina es menor que la porción de sal y la parafina está dispuesta distribuida de manera homogénea en la sal, en la que, además, en el material de control de temperatura de cambio de fase está previsto un disolvente, que se utiliza para el ajuste de una temperatura de solidificación del material de control de temperatura de cambio de fase que se desvía de la temperatura de solidificación de diseño.
- 10 2.- Material de control de temperatura de cambio de fase a base de una sal, con una porción de parafina, en la que la porción de parafina es menor que la porción de sal y la parafina está dispuesta distribuida de manera homogénea en la sal, en la que, además, el material de control de temperatura de cambio de fase presenta una temperatura de solidificación de diseño y en el material de control de temperatura de cambio de fase está previsto un disolvente, caracterizado porque con la porción de disolvente se ajusta una temperatura de solidificación del material de control de temperatura de cambio de fase que se desvía de la temperatura de solidificación de diseño en el intervalo de 20 a 28°C.
- 15 3.- Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque la sal es un hidrato de sal.
- 4.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el disolvente es un disolvente para parafina.
- 20 5.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el disolvente es urea.
- 6.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la parafina está presente en forma disuelta.
- 7.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la parafina está emulsionada en la sal o bien el hidrato de sal.
- 25 8.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como disolvente se emplea un alcohol mono o polivalente u otra sustancia orgánica que contiene grupos hidroxilo, como por ejemplo azúcar.
- 9.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la parafina se emplea con una temperatura de fundición que corresponde a la sal.
- 30 10.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la porción de parafina está entre 0,1 y 10 % con respecto a la masa total.
- 35 11.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque con respecto a la sal está presente una porción subestequiométrica de agua.
- 12.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque la porción de agua está entre 0,5 y 5 % por debajo de la porción estequiométrica de agua.
- 40 13.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el material de control de temperatura de cambio de fase contiene una porción sobreestequiométrica de agua.
- 14.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque la porción de agua está entre 1 y 5 % por encima de la cantidad estequiométrica de agua.
- 45 15.- Utilización o bien material de control de temperatura de cambio de fase de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la parafina está microencapsulada.