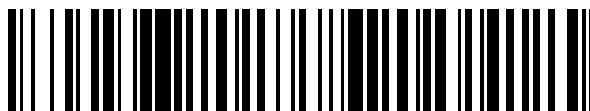


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 112**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/32** (2006.01)

**C09K 5/06** (2006.01)

**C09K 21/02** (2006.01)

**C04B 111/28** (2006.01)

**C04B 24/02** (2006.01)

**C04B 14/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2008 E 08847034 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2212260**

54 Título: **Composiciones de almacenamiento de calor y su fabricación**

30 Prioridad:

**07.11.2007 GB 0721847**

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

**16.07.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BIGGIN, IAN STUART;  
BUTTERS, MARTIN PETER y  
HOOLEY, ANNE FRANCES**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 541 112 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**

Composiciones de almacenamiento de calor y su fabricación

5 La presente invención se refiere a composiciones de almacenamiento de energía térmica que incorporan un material de cambio de fase orgánico y que tienen mejores propiedades pirorretardantes. Las composiciones pueden incorporarse en una diversidad de artículos, que incluyen, por ejemplo, fibras, espumas, tejidos, dispositivos de calentamiento y enfriamiento, y materiales de construcción.

10 Las composiciones para el almacenamiento de energía térmica son muy conocidas. Los materiales de almacenamiento de calor latente pueden utilizarse en una diversidad de situaciones en las que resulta importante absorber o liberar calor de golpe, y liberar o absorber calor en otro momento. En general, un material de almacenamiento de calor latente puede definirse como un compuesto, o una mezcla de compuestos, que sufren, de modo reversible, una modificación o un cambio de estado con una liberación o almacenamiento acompañante de calor latente. Puesto que el cambio de estado de un material de energía térmica tiende a ser un cambio de fase, es habitual denominar a estos materiales como materiales de cambio de fase (PCM). Los materiales de cambio de fase absorben o liberan energía térmica durante las transiciones de fase entre cualquiera de sólido, líquido y vapor.

15 Normalmente, esta será de sólido a líquido, de líquido a sólido, de líquido a vapor, o de vapor a líquido. Los materiales de cambio de fase generalmente se eligen con una temperatura de cambio de fase adecuada para la aplicación prevista para regular temperaturas dentro de una banda de temperatura deseada, para protección frente a temperaturas extremas, o para almacenamiento del calor o del frío.

20 Existe un número de situaciones en las que es preferible emplear materiales de cambio de fase en forma de partículas, por ejemplo, fibras y tejidos de regulación de la temperatura, materiales de construcción, dispersiones de fluidos para la conservación o la transferencia de calor o frío, etc. Los materiales de cambio de fase en partículas empleados en artículos tales como fibras o materiales de construcción tienden a estar mejor distribuidos en el artículo, maximizando la transferencia de calor hacia y desde el material de cambio de fase, y evitándose o minimizándose el debilitamiento del artículo.

25 Los materiales de cambio de fase de líquido-vapor tienden a no ser adecuados para muchas aplicaciones debido al gran cambio en volumen que se produce cuando cambian de fase y a la impracticabilidad de contener el vapor de modo que no se escape con facilidad.

30 Aunque se conocen materiales de almacenamiento de energía térmica inorgánicos, tales como hidratos de sales inorgánicas, estos materiales a menudo pueden resultar menos favorables, por ejemplo, porque deben mantenerse alejados del agua debido a su hidrosolubilidad, pueden ser corrosivos, a menudo se superenfrian, pueden producirse transiciones de fase a lo largo de un intervalo mayor de temperaturas, y tienden a sufrir una separación irreversible del agua de cristalización que se libera cuando se funden. Aunque existen medidas que pueden emplearse para contrarrestar algunos de estos efectos, a menudo resulta preferible emplear materiales de cambio de fase orgánicos hidroinsolubles, puesto que pueden proporcionarse con más facilidad en una forma estable en partículas.

35

Se conoce la incorporación de materiales de cambio de fase orgánicos directamente en artículos en los que es necesario el almacenamiento de calor latente. Sin embargo, con frecuencia resulta deseable utilizar una forma en partículas del material de cambio de fase orgánico, en particular dentro de una envuelta protectora. En este caso, las partículas son cápsulas.

40 Cuando se proporcionan materiales de cambio de fase orgánicos para objetivos de almacenamiento de calor, debe tenerse cuidado de asegurar una combinación óptima de propiedades. Por una parte, los materiales de cambio de fase orgánicos, de modo deseable, no deben estar expuestos, debido a la inflamabilidad inherente del material orgánico. Sin embargo, si el material de cambio de fase está encerrado o profundamente incrustado en un artículo, en especial allí donde la energía térmica no pueda alcanzar el material de cambio de fase orgánico, dicho material de cambio de fase orgánico no será capaz de actuar con tanta eficacia como un material de conservación de calor latente.

45

Un problema particular con la utilización de materiales de cambio de fase orgánicos para el almacenamiento de energía térmica es asegurar una combinación adecuada de propiedades de conservación del calor latente, pero evitando el riesgo de inflamabilidad. Se han realizado diversos intentos para solucionar este problema.

50 El documento US 2003 211796 se refiere al uso de materiales de revestimiento intumescentes para un acabado pirorretardante de artículos que contienen materiales de conservación del calor latente orgánicos microencapsulados. Se menciona el uso de hidróxidos como cargas en el revestimiento.

La solicitud de patente japonesa 52151296 describe una mezcla que consiste en alcohol polihidroxílico, alcohol

superior, hidróxido inorgánico y carga inorgánica. El alcohol superior no aparece en forma de partículas ni está distribuido uniformemente a través de los componentes inorgánicos, y no existe indicación de que en la mezcla actúe como material de cambio de fase.

5 La solicitud de patente japonesa publicada JP 01135890 describe un material de construcción de almacenamiento de energía térmica que se forma mezclando gránulos que contienen un material de energía térmica de calor latente en un material de base y que proporciona una placa delgada incombustible sobre la superficie del material de base.

10 Un artículo de R. Benrashid *et al.*, Journal of Fire Sciences, vol. 14, n.º 2, pp. 128 a 143 (1996) describe la inflamabilidad de paneles impregnados con hexadecano. Se menciona el tratamiento de la superficie de los paneles empleando una pintura epoxi que contiene trihidrato de aluminio o hidróxido de magnesio.

Las anteriores referencias se refieren al revestimiento ignífugo de artículos que contienen un material orgánico, que en el caso de los documentos US 2003 211796 y JP 01135890 es un material de cambio de fase orgánico. Sin embargo, este sistema solo proporciona piroprotección en la medida en que el revestimiento permanece intacto.

15 Los documentos US 6099894, US 6171647, y US 6270836 describen microcápsulas que contienen un revestimiento de gel que contiene un óxido metálico que puede ser, por ejemplo, óxido de magnesio u óxido de aluminio. Sin embargo, la preparación del revestimiento de gel parece emplear un procedimiento peligroso.

20 Los documentos US 2006/124892 y WO 2006 062610 describen una composición que comprende un material de cambio de fase y uno o más polímeros seleccionados de polietileno de densidad muy baja, goma de etileno-propileno, y polímero de estireno-etileno-butadieno-estireno. El material de cambio de fase puede comprender también un polvo inerte, que puede ser un silicato, uno o más piroretardantes o mezclas, y tiene una capacidad de absorción de al menos 50% en peso. El material de cambio de fase puede aparecer dentro de una matriz polimérica en lugar de estar en forma de partículas.

25 La solicitud de patente publicada japonesa 6-41.522A describe un material de almacenamiento de calor que contiene una mezcla fundida de un material de almacenamiento de calor latente, tal como parafina, preferiblemente con una poliolefina, tal como polietileno, hidróxido de aluminio y preferiblemente fósforo rojo. El material de cambio de fase no está en forma de partículas y requiere que el hidróxido de aluminio se distribuya a través de la matriz del material de cambio de fase.

30 La solicitud de patente publicada china CN 1927985 describe un material de cambio de fase de parafina modificada que incorpora un material metálico, tal como polvo de aluminio superfino, y un piroretardante. El material metálico y el piroretardante aparecen incorporados dentro del material de cambio de fase.

Un artículo de internet titulado "Phase Change Materials for Eco Cement Products" (<http://www.tececo.com/files/newsletters/Newsletter23.htm>) describe una idea para combinar un material de cambio de fase con un ecocemento de magnesia. Sin embargo, no se describe la forma de los materiales de cambio de fase y no existe indicación acerca de proporcionar propiedades ignífugas para la piroretardancia.

35 El documento EP 1508552 describe un producto de construcción, o una parte sustancial del producto de construcción, que comprende componentes (a) y (b). El componente (a) son virutas de madera-lana, unidas por un ligante que forman un cuerpo estructural de porosidad abierta. El componente (b) es al menos un acumulador de calor latente, encapsulado y distribuido dentro del cuerpo estructural. El acumulador de calor latente puede estar en forma de cápsulas y se dice que son menores que 1 mm y que tienen, por ejemplo, un intervalo de tamaño de partícula real de 0,005 a 0,2 mm (de 5 µm a 200 µm).

40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de almacenamiento de calor con mejores propiedades piroretardantes. Otro objetivo es proporcionar esta composición y superar las desventajas de la técnica anterior mencionadas anteriormente.

45 Según un aspecto de la invención, se proporciona una composición de almacenamiento de energía térmica que tiene mejores propiedades piroretardantes, que comprende:

A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), estando dicho material de cambio de fase orgánico encapsulado dentro de una envuelta en forma de partículas de cápsulas, en las que el diámetro medio de volumen (VMD) de las partículas de cápsulas (cuando están en forma de una dispersión acuosa) es de entre 0,2 µm y 5 µm, y

50 C) cemento de magnesia,

en la que las partículas de (A) el material de cambio de fase orgánico se distribuyen uniformemente a través de (C)

el cemento de magnesita, en la que las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) están encerradas dentro del componente de cemento de magnesita (C) y están encerradas en una matriz del cemento de magnesita (C).

En una forma de la invención más específica, la composición comprende:

- 5 A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), y
- B) partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio piroretardantes, y
- C) cemento de magnesita.

10 En una forma, la composición de la presente invención comprende partículas del material de cambio de fase orgánico (A) y partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio piroretardantes (B). En esta forma, las partículas del componente (A) y las partículas del componente (B), de forma deseable, deben estar en asociación íntima. Esto significa que las partículas del material de cambio de fase deben estar en proximidad cercana a las partículas del hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio. Preferiblemente, al menos una porción de las partículas de ambos componentes debe estar en contacto sustancial entre sí, por ejemplo, contacto implícito o real.

15 Las partículas de al menos dos componentes, de modo ideal, deben mantenerse en una proporción sustancialmente constante a través de la composición. En general, las partículas de los componentes que están contenidos en una cantidad menor tenderán a estar rodeadas en gran medida por las partículas del componente o componentes incluidos en una cantidad mayor.

20 La presente invención comprende partículas de material de cambio de fase orgánico (A) y cemento de magnesita (C). De modo deseable, el componente (A) y el componente (C) deben estar en asociación íntima. Esto significa que el componente (C) está en proximidad cercana, por ejemplo, en contacto implícito o actual, con el componente (A). El componente (A) estará rodeado por el componente (C). En esta forma, generalmente las partículas del material de cambio de fase orgánico estarán encerradas dentro del componente de cemento de magnesita. De modo deseable, en esta forma, las partículas del material de cambio de fase orgánico estarán encerradas en una matriz de cemento de magnesita. Preferiblemente, el cemento de magnesio puede formar una matriz sustancialmente coherente a través de la composición. Como alternativa, la composición puede comprender una pluralidad de trozos, gránulos, bloques o partículas de cemento de magnesita, que contienen cada uno partículas del material de cambio de fase orgánico distribuidas a través del cemento de magnesita.

30 En esta forma, las partículas del material de cambio de fase orgánico se distribuirán uniformemente a través del cemento de magnesita. Esto significa que las partículas de los dos componentes deben mantenerse, de modo ideal, en una proporción sustancialmente constante a través de la composición.

35 Otra realización es una composición que incorpora partículas del material de cambio de fase orgánico (A), partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio piroretardantes (B), y cemento de magnesita (C). En general, las partículas del material de cambio de fase orgánico y las partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio estarán entremezcladas según la primera forma de la invención. El cemento de magnesita entonces rodeará a las partículas del material de cambio de fase orgánico y a las partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio. Por tanto, el cemento de magnesita puede formar una matriz que comprende partículas de ambos componentes A y B. A este respecto, las partículas de ambos componentes A y B, de modo deseable, estarán distribuidas a través del cemento de magnesita, que preferiblemente forma una matriz coherente a través de la composición.

40 Las partículas de cada uno de los componentes A y B pueden estar independientemente distribuidas uniformemente a través del componente de cemento de magnesita C. Preferiblemente, las partículas del material de cambio de fase orgánico A pueden estar distribuidas uniformemente a través de las partículas del componente B de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio, y esta mezcla de componentes A y B entonces estará distribuida uniformemente a través del componente C de cemento de magnesita.

45 Las composiciones de almacenamiento de calor de la invención y los artículos se benefician de mostrar mejores propiedades piroretardantes y/o piroresistentes. Los términos piroretardante y piroresistente a veces se emplean de modo intercambiable, pero a menudo los términos implican una sutil diferencia en las piropropiedades. En esta invención se define piroretardante como un material que resiste al quemado o que se quema lentamente, y piroresistente significa un material que resiste al quemado en la medida en que puede actuar como pirobarrera. El término piroretardante se empleará en general en esta patente. Debe entenderse que esta invención proporciona composiciones y artículos piroretardantes y piroresistentes, en particular composiciones y artículos piroretardantes.

La invención proporciona también un procedimiento para obtener una composición de almacenamiento de energía térmica que tiene mejores propiedades piroretardantes, que comprende:

5 A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), estando dicho material de cambio de fase orgánico encapsulado dentro de una envuelta en forma de partículas de cápsulas, en las que el diámetro medio de volumen (VMD) de las partículas de cápsulas (cuando están en forma de una dispersión acuosa) es de entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , que están en asociación íntima con,

C) cemento de magnesita,

10 en la que las partículas de (A) el material de cambio de fase orgánico se distribuyen uniformemente a través de (C) el cemento de magnesita, en la que las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) están encerradas dentro del componente de cemento de magnesita (C) y están encerradas en una matriz del cemento de magnesita (C).

El procedimiento comprende las etapas de:

i) proporcionar las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) en una emulsión acuosa, una dispersión acuosa, una pasta acuosa, una torta húmeda o un polvo seco,

15 ii) combinar el componente (A) proporcionado en la etapa (i) con los materiales utilizados para preparar dicho componente (C) de cemento de magnesita.

En una forma de la invención más específica, la composición comprende:

A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), y

B) partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio piroretardantes, y

20 C) cemento de magnesita.

25 Resulta deseable proporcionar las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) como una emulsión acuosa o como una dispersión acuosa, y mezclarse con el hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio (B) como una suspensión acuosa. La dispersión o emulsión acuosa del componente A puede añadirse a la dispersión acuosa del componente B o, como alternativa, la suspensión acuosa del componente B puede añadirse a la dispersión o emulsión acuosa del componente A. En cualquiera de los casos debe formarse, de modo deseable, una suspensión homogénea. Puede resultar deseable añadir agua para diluir esta suspensión, y opcionalmente puede añadirse un dispersante para lograr la viscosidad, la concentración de sólidos y la estabilidad deseadas.

30 Como alternativa, el material de cambio de fase orgánico (A) puede proporcionarse como un polvo. De modo deseable, el polvo del componente A puede añadirse a una suspensión del hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio para formar una suspensión homogénea. Puede añadirse agua para diluir esta suspensión y puede añadirse opcionalmente un dispersante para proporcionar la viscosidad, la concentración de sólidos y la estabilidad deseadas.

35 En otra alternativa, los componentes A y B pueden mezclarse juntos para formar un polvo mezclado. Puede añadirse agua a este polvo mezclado para formar una suspensión. También puede añadirse opcionalmente un dispersante para lograr la viscosidad, la concentración de sólidos y la estabilidad deseadas.

40 También es posible preparar la composición de la invención añadiendo óxido de magnesio (MgO) a una emulsión/dispersión acuosa de las partículas del material de cambio de fase orgánico (A), de modo que una proporción del agua reacciona con una parte o sustancialmente con todo el óxido para formar el correspondiente hidróxido (B). El producto preparado mediante esta forma del procedimiento puede ser una suspensión, una pasta o un producto fundamentalmente seco en forma de polvo o granular empleando una etapa de trituración adicional. De nuevo, puede emplearse un dispersante.

45 Los materiales de cambio de fase orgánicos adecuados son materiales hidroinsolubles orgánicos que sufren unos cambios de fase de sólido-líquido/líquido-sólido a temperatura útiles (generalmente entre 0 °C y 80 °C). En general, la entalpía del cambio de fase (calor latente de fusión y cristalización) es alta. Los materiales de cambio de fase orgánicos adecuados muestran una alta entalpía de cambio de fase, generalmente >50 kJ/kg, preferiblemente >100 kJ/kg, y lo más preferiblemente >150 kJ/kg cuando se determina mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Los materiales de cambio de fase orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a alcoholes grasos sustancialmente hidroinsolubles, glicoles, éteres, ácidos grasos, amidas, ésteres de ácidos grasos, hidrocarburos

lineales, hidrocarburos ramificados, hidrocarburos cíclicos, hidrocarburos halogenados y mezclas de estos materiales. Los alcanos (a menudo denominados parafinas), los ésteres y los alcoholes son particularmente preferidos. Preferiblemente, los alcanos son sustancialmente n-alcanos que muy a menudo están disponibles en el mercado como mezclas de sustancias de diferentes longitudes de cadena, estando el componente principal, que puede determinarse mediante una cromatografía de gases, entre  $C_{10}$  y  $C_{50}$ , y normalmente entre  $C_{12}$  y  $C_{32}$ . Los ejemplos del componente principal de un material de cambio de fase orgánico de alcano incluyen n-octacosano, n-docosano, n-eicosano, n-octadecano, n-heptadecano, n-hexadecano, n-pentadecano y n-tetradecano. Los materiales de cambio de fase orgánicos de ésteres adecuados comprenden uno o más de ésteres de alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  de ácidos grasos  $C_{10}$ - $C_{24}$ , en particular ésteres metílicos en los que el componente principal es behenato de metilo, araquidato de metilo, estearato de metilo, palmitato de metilo, miristato de metilo o laurato de metilo. Los materiales de cambio de fase orgánicos de alcoholes adecuados incluyen uno o más alcoholes en los que el componente principal es, por ejemplo, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, y n-octadecanol.

También es posible incluir un hidrocarburo halogenado junto con el material de cambio de fase orgánico principal para proporcionar una piroprotección adicional.

Los materiales de cambio de fase orgánicos son sustancialmente hidrosolubles, puesto que esto es necesario para preparar las formas en partículas del material de cambio de fase orgánico en forma encapsulada.

La presente invención resulta particularmente adecuada para los materiales de cambio de fase orgánicos que son combustibles y que, sin un tratamiento adecuado tal como el proporcionado por esta invención, impartirían un efecto negativo sobre las piropropiedades de un artículo que contenga el material de cambio de fase orgánico.

Los materiales de cambio de fase orgánicos se utilizan en la invención en una forma en partículas, lo cual significa en una forma encapsulada. Por razones analizadas con más detalle a continuación, el tamaño de partícula de las partículas del material de cambio de fase no debería ser muy grande. Generalmente, las partículas del material de cambio de fase son lo más pequeñas posible, dentro de ciertas limitaciones. Esto se analiza con más detalle a continuación cuando se considere la forma del material de cambio de fase.

En la invención, el material de cambio de fase orgánico está encapsulado dentro una envuelta en forma de partículas de cápsulas. Las partículas de cápsulas pueden estar en contacto directo con las partículas de (B) hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio y/o (C) cemento de magnesita.

Generalmente, los materiales de cambio de fase orgánicos encapsulados comprenden el material de cambio de fase orgánico y aditivos opcionales, tales como parafina halogenada, o un agente nucleante que está rodeado por una envuelta que es impermeable al material de cambio de fase. A diferencia de las partículas libres (sin constricción) del material de cambio de fase orgánico, las partículas de cápsulas siguen siendo partículas sólidas incluso cuando el material de cambio de fase orgánico en el núcleo de las cápsulas está en su estado fundido de mayor energía. En la forma de cápsula, el material de cambio de fase orgánico está completamente rodeado y atrapado por la envuelta y está protegido frente a la contaminación. Cuando la envuelta es robusta, el material de cambio de fase orgánico está retenido con mayor seguridad y es menos probable que salga de las cápsulas y de las composiciones que contienen las cápsulas. Por esta razón, se prefiere utilizar cápsulas en esta invención, en particular cápsulas que sean robustas. Los detalles del carácter robusto de las cápsulas se proporcionan a continuación.

Puesto que los materiales de cambio de fase orgánicos encapsulados tienden a ser entidades sólidas estables, pueden proporcionarse en un intervalo más amplio de tamaños de partícula que lo que sería posible para los materiales de cambio de fase orgánicos emulsionados mencionados anteriormente. Las cápsulas primarias más pequeñas tienden a ser más duraderas, lo cual conduce a unas composiciones de la invención que no liberan con facilidad el material de cambio de fase orgánico. Debido a su mayor proporción de superficie/volumen, se espera que unos tamaños de partícula menores produzcan composiciones de la invención que transfieran con más facilidad el calor a/desde las partículas del material de cambio de fase orgánico. En general, es posible que las cápsulas más pequeñas se distribuyan más uniformemente a través de las partículas de hidróxido (B) o dentro de la matriz de cemento (C), lo cual conduce a una mejor piroprotección que la obtenida si el caso fuera distinto.

Las cápsulas pueden emplearse de modo conveniente en forma de una dispersión acuosa o polvo seco.

Las dispersiones acuosas adecuadas generalmente comprenden del 30% al 60% en p/p, lo más preferiblemente del 40% al 50% en p/p de microcápsulas. Cuando se proporcionan como una dispersión acuosa, el tamaño de partícula de las cápsulas del material de cambio de fase orgánico debe considerarse cuidadosamente. Además de los beneficios de las cápsulas más pequeñas analizados anteriormente, las dispersiones de cápsulas más pequeñas tienden a mostrar la propiedad favorable de una mejor estabilidad (una menor sedimentación o formación de crema de las cápsulas) y la propiedad desfavorable de una mayor viscosidad, comparadas con una dispersión de cápsulas de mayor tamaño a una concentración equivalente. También es más difícil en general

5 preparar cápsulas adecuadas con tamaños de partícula muy pequeños y/o el procedimiento requerido es más costoso debido al procesamiento extra necesario y/o al uso de un equipo más especializado. Debe encontrarse un equilibrio entre estas ventajas y desventajas, y se elige un diámetro medio de volumen (VMD) de las cápsulas (cuando están en forma de una dispersión acuosa) de entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, el VMD de las cápsulas en una dispersión acuosa es de entre 0,7  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente entre 1  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ . El VMD se determina mediante un analizador del tamaño de partícula Sympatec Helos u otra técnica en la que se obtengan resultados para microcápsulas que esté muy de acuerdo con los resultados obtenidos con un analizador Sympatec Helos.

10 También pueden emplearse cápsulas en forma seca en esta invención. Estas cápsulas pueden obtenerse cuando una dispersión o una suspensión acuosa de las cápsulas se somete a una etapa de eliminación de agua, que puede incluir secado por pulverización, secado al aire, filtración o centrifugación. También es posible eliminar parcialmente el agua para producir una forma en pasta o torta de las cápsulas.

15 Resulta preferible emplear la forma dispersión acuosa de las cápsulas de esta invención, puesto que esto proporciona habitualmente los tamaños de partícula de las cápsulas más pequeñas preferidas y, puesto que se evita la etapa de eliminación de agua, a un coste menor. Se advierte que los procedimientos de microencapsulación típicos proporcionan una dispersión de cápsulas acuosa como producto del procedimiento.

20 El procedimiento de encapsulación produce cápsulas con una configuración sustancialmente de núcleo-envuelta. El núcleo comprende el material de cambio de fase orgánico, y la envuelta comprende el material polimérico encapsulante. Habitualmente, las cápsulas son sustancialmente esféricas. Preferiblemente, la envuelta es duradera, de modo que el material de cambio de fase orgánico está protegido frente a la contaminación y no sale con facilidad de las cápsulas. Un análisis termogravimétrico (TGA) proporciona una indicación de la robustez de las cápsulas. "Semialtura" es la temperatura a la cual se pierde 50% de la masa total de cápsulas secas (sin agua) a medida que una masa fija de cápsulas secas se calienta a una velocidad constante. En este procedimiento de análisis, la masa puede perderse debido a que el material de cambio de fase orgánico escape en forma de vapor que permea a través de la envuelta y/o debido a la ruptura de la envuelta. En particular, las microcápsulas adecuadas del material de cambio de fase orgánico (en el intervalo de tamaño medio de partícula de 1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ ) tienen un valor de semialtura mayor que 250  $^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente mayor que 300  $^{\circ}\text{C}$ , y lo más preferiblemente mayor que 350  $^{\circ}\text{C}$ , cuando la TGA se realiza empleando un Perkin-Elmer Pyris 1 a una velocidad de 20  $^{\circ}\text{C}$  por minuto, empleando generalmente de 5 a 50 mg de muestra seca.

30 El material de cambio de fase orgánico encapsulado se utiliza preferiblemente como componente A en esta invención, y preferiblemente tiene una configuración de núcleo-envuelta en la que el material de cambio de fase orgánico primario (que opcionalmente contiene un aditivo, tal como un agente nucleante) está presente en el núcleo.

35 La envuelta que se forma alrededor del núcleo proporciona protección y evita la pérdida del material de cambio de fase orgánico primario que opcionalmente contiene un aditivo, tal como un material nucleante. La cantidad de material de envuelta y la cantidad de material de núcleo se eligen para producir cápsulas duraderas que contienen la cantidad máxima de material de núcleo y, por tanto, la máxima capacidad calorífica latente. Con frecuencia, el material de núcleo constituye al menos 20% en peso de la cápsula, preferiblemente del 50% al 98%, y lo más preferiblemente del 85% al 95%.

40 Las cápsulas pueden formarse mediante cualquier procedimiento de encapsulación conveniente adecuado para preparar cápsulas con la configuración y el tamaño correctos. En la literatura se han propuesto diversos procedimientos para fabricar cápsulas. Los procedimientos que implican el atrapamiento de ingredientes activos en una matriz se describen, en general, por ejemplo, en los documentos EP-A-356,240, EP-A-356,239, US 5.744.152 y WO 97/24178. Las técnicas típicas para formar una envuelta de polímero alrededor de un núcleo se describen, por ejemplo, en los documentos GB 1.275.712, 1.475.229 y 1.507.739, DE 3.545.803 y US 3.591.090.

50 El procedimiento de encapsulación que conduce a las cápsulas de núcleo/envuelta preferidas habitualmente implica la formación de una dispersión del material de cambio de fase orgánico (que opcionalmente incluye un aditivo, tal como un agente nucleante cuando sea necesario) en agua. El material de cambio de fase orgánico (que opcionalmente incluye un aditivo, tal como un agente nucleante) habitualmente está en estado fundido para producir gotas de cierto diámetro necesario para obtener el tamaño de partícula de cápsula deseado antes de formar una envuelta alrededor del material de cambio de fase orgánico. Así, para un material de cambio de fase orgánico en forma encapsulada es importante que el material de cambio de fase orgánico sea sustancialmente hidrosoluble. Los materiales de cambio de fase orgánicos adecuados incluyen los descritos anteriormente que son sustancialmente hidrosolubles.

55 Las microcápsulas con una configuración de núcleo-envuelta pueden formarse a partir de una serie de tipos de

5 materiales diferentes, que incluyen materiales aminoplásticos, en particular empleando melamina y urea, por ejemplo, melamina-formaldehído, urea-formaldehído y urea-melamina-formaldehído, gelatina, materiales epoxídicos, compuestos fenólicos, poliuretano, poliéster, polímeros acrílicos, vinílicos o alílicos, etc. El documento WO 01/54809 describe microcápsulas con un material de envuelta de copolímero acrílico formado a partir de monómeros acrílicos. Se prefieren las microcápsulas cuyas envueltas están compuestas de resinas de formaldehído o polímero acrílico reticulado, puesto que habitualmente son muy robustas, tal como indican los análisis termogravimétricos. Los tipos acrílicos son particularmente preferidos, puesto que son robustos y no liberan la sustancia tóxica de formaldehído, a diferencia de las cápsulas que comprenden resinas de formaldehído.

10 Aunque no resulta fundamental, es preferible emplear un agente nucleante para contrarrestar el efecto conocido como superenfriamiento o subenfriamiento. El superenfriamiento es el efecto por el cual el material de cambio de fase orgánico cristaliza a una temperatura menor que la que normalmente se esperaría para el material de cambio de fase orgánico a granel, no emulsionado o no encapsulado. El efecto es más evidente cuando el material de cambio de fase orgánico está aislado en dominios microscópicos independientes, por ejemplo, en una emulsión o una forma microencapsulada. Por ejemplo, una calorimetría de barrido diferencial (DSC) de materiales de cambio de fase orgánicos microencapsulados (sin un agente nucleante) puede mostrar que aparecen uno o más picos de cristalización a unas temperaturas menores que dichos uno o más picos del material de cambio de fase orgánico a granel (no encapsulado).

15 El superenfriamiento habitualmente resulta indeseable, puesto que puede reducir la capacidad calorífica latente eficaz del material de cambio de fase orgánico.

20 Cuando un agente nucleante eficaz se mezcla con el material de cambio de fase orgánico, el superenfriamiento se reduce notablemente o se elimina. Preferiblemente, el agente nucleante es un material orgánico que es miscible con el material de cambio de fase orgánico a una temperatura mayor que la temperatura de cristalización del material de cambio de fase orgánico, y que muestra un pico de temperatura de fusión de al menos 15 °C y preferiblemente al menos 20 °C mayor que el pico de temperatura de fusión del material de cambio de fase orgánico. El pico de la temperatura de fusión se determina empleando un calorímetro de barrido diferencial (DSC), y cuando se descubre más de un pico de fusión, el pico de temperatura de fusión se determina a partir del pico mayor. Los agentes nucleantes adecuados incluyen los descritos en el documento EP0623662 (Mitsubishi Paper Mills). El agente nucleante preferido se selecciona de una cera de parafina, ésteres de ácidos grasos y alcoholes grasos.

30 Las ceras de parafina son particularmente útiles debido a su eficacia, coste y disponibilidad. Las ceras de parafina con un pico de temperatura de fusión de entre 40 °C y 80 °C, a menudo entre 45 °C y 75 °C, y lo más a menudo entre 50 °C y 65 °C son baratas y están fácilmente disponibles. Son agentes nucleantes particularmente eficaces cuando el material de cambio de fase orgánico es fundamentalmente una parafina normal. El pico de temperatura de fusión del agente nucleante de parafina debe ser al menos 15 °C y preferiblemente al menos 20 °C mayor que el pico de temperatura de fusión del material de cambio de fase orgánico. Para reducir o eliminar el superenfriamiento, uno o más agentes nucleantes se mezclan, de modo deseable, con el material de cambio de fase orgánico a una concentración en peso del 0,5% al 30%, preferiblemente del 2% al 20%, y más preferiblemente del 5% al 15% del peso total de PCM y agente nucleante. También es posible emplear micro- o nanopartículas mezcladas en el material de cambio de fase orgánico como agente nucleante, por ejemplo, nanopartículas de sílice de pirólisis, TiO<sub>2</sub> u otros materiales inorgánicos. En este caso, el contenido en micro/nanopartículas (como una proporción del peso total de partículas del agente nucleante que incluyen el material de cambio de fase orgánico) tiende a ser del 0,01% al 20%, preferiblemente del 0,05% al 10%, y lo más preferiblemente del 0,1% al 5%.

45 Los hidróxidos de magnesio y aluminio (componente B) y los cementos de magnesia (componente C), tales como el cemento de oxiclорuro de magnesio (también conocido como cemento Sorel), cemento de fosfato de magnesio y cemento de oxisulfato de magnesio, confieren la ventaja de una mayor piroretardancia a las composiciones que contienen partículas de materiales de cambio de fase orgánicos. Además, los inventores han descubierto que las composiciones proporcionan una combinación ventajosa de piroretardancia con la capacidad de almacenar y liberar el calor y el frío (almacenamiento de energía térmica).

50 El hidróxido de magnesio y el hidróxido de aluminio (también denominado trihidrato de alúmina o ATH) adecuados como componente B incluyen los comercializados con los nombres comerciales de Magnifin y Martinal (hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, respectivamente) de Albermarle, y Ecomag (hidróxido de magnesio) de Premier Periclase. Los productos Micral y Vertex de Huber se basan en ATH e hidróxido de magnesio, respectivamente. El hidróxido de magnesio puede prepararse in situ a partir de óxido de magnesio adecuadamente reactivo, en particular óxido de magnesio de quemado ligero. En este caso, el óxido puede hacerse reaccionar con agua en la formulación, que incluye agua asociada con las partículas del material de cambio de fase orgánico cuando se proporciona como una dispersión acuosa de cápsulas. Los hidróxidos del componente B tienen un tamaño de partícula preferiblemente fino, para maximizar la homogeneidad de la composición de la invención y



para proporcionar una máxima superficie específica protectora para la piroretardancia.

El tamaño de partícula ( $d_{50}$ ) de los hidróxidos adecuados generalmente es de 0,5 a 50 micrómetros, preferiblemente de 0,5 a 10 micrómetros, y más preferiblemente de 0,5 a 5 micrómetros, según indican los fabricantes, tales como Albermarle (con una técnica de difracción de láser que emplea, por ejemplo, un Malvern Mastersizer S). Cuando el hidróxido se suministra en forma de una dispersión en agua (en lugar de un polvo), entonces el uso de un dispersante, tal como un copolímero o homopolímero de acrilato aniónico de bajo peso molecular, resulta beneficioso para producir una dispersión fluida que tiene un contenido máximo en hidróxido y un contenido mínimo en agua. Un dispersante es útil, puesto que también evita o reduce la aglomeración de las partículas de hidróxido en las composiciones de la invención.

El componente C es cualquiera de los materiales conocidos como cementos de magnesia. Los cementos de magnesia son un grupo de cementos formados a partir de una reacción de hidratación que implica al óxido de magnesio, una o más sales inorgánicas y agua. El doctor Mark A. Shand en su publicación "Magnesia Cements" proporciona un resumen útil de los tres tipos principales de cementos de magnesia y sus propiedades.

El cemento de oxiclورو de magnesia, que también se conoce como cemento Sorel, está formado por óxido de magnesio, cloruro de magnesio y agua. El cloruro de magnesio se emplea a menudo en forma de una disolución acuosa para preparar mezclas de cemento. Shand describe las principales fases de unión que se encuentran en las pastas de cemento endurecidas y los estados en que se obtienen mejores propiedades mecánicas a partir de la "forma-5", cuya fórmula se indica como  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Según Shand, esta se forma empleando óxido de magnesio, cloruro de magnesio y agua en una proporción molar de 5:1:13. También se sugiere el uso de un ligero exceso de óxido de magnesio y una cantidad de agua suficiente para obtener la forma-5 y para hidratar el exceso de óxido de magnesio. Por tanto, es evidente que una alta concentración de la forma-5 sería preferible en las composiciones de la invención que comprenden cemento Sorel cuando se necesiten mejores propiedades mecánicas.

Los otros dos principales cementos de magnesia son el cemento de oxisulfato de magnesio y el cemento de fosfato de magnesio. Los cementos de oxisulfato de magnesio se producen haciendo reaccionar el óxido de magnesio y el sulfato de magnesio con agua. De nuevo, el sulfato de magnesio a menudo se emplea como una disolución acuosa. Los cementos de fosfato de magnesio se forman a partir de óxido de magnesio, un fosfato hidrosoluble (tal como la sal de metal alcalino o de amonio mono- o dibásica) y agua. Al igual que los otros cementos de magnesia, el componente de sal se emplea de modo más conveniente en forma de una disolución acuosa. Shand indica en su publicación "Magnesia Cements" que los cementos de fosfato de magnesio son más resistentes a los efectos del agua y las condiciones de congelación-descongelación que los otros dos tipos principales de cementos de magnesia.

Una forma reactiva del óxido de magnesio es lo más preferible para la preparación del componente C, tal como la obtenida de una calcinación a menor temperatura que a veces se denomina "quemado ligero". Además de ser reactivos, estos materiales ofrecen la ventaja de requerir una menor energía para su producción.

Preferiblemente, la composición comprende las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) en una cantidad con relación a ambos/cualquiera de las partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio (B) y/o el cemento de magnesia (C) en una proporción de 1:50 a 5:1, preferiblemente de 1:10 a 2:1, y más preferiblemente de 1:5 a 1:1. El componente A se expresa como el material de cambio de fase que incluye cualquier agente nucleante orgánico. Cuando ambos componentes B y C están presentes, la proporción de B a C es de entre 1:9 a 9:1, preferiblemente de 1:3 a 3:1.

La capacidad calorífica latente de las composiciones de la invención, expresada para la suma de las masas de los componentes A, B y/o C en la composición (sin incluir otros materiales que puedan estar presentes), tiende a estar en el intervalo de 1 a 200 J/g, a menudo de 5 a 150 J/g, y más a menudo de 10 a 100 J/g.

La composición de la presente invención puede estar en forma de una suspensión con una base de agua o una pasta con una base de agua que comprende las partículas del material de cambio de fase orgánico y las partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio dispersadas de modo homogéneo. Estas composiciones, de forma ideal, comprenden las partículas del material de cambio de fase orgánico y las partículas hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio en una proporción deseable para su uso final previsto. Resulta deseable para la composición tener un contenido máximo en sólidos secos y un contenido mínimo en agua, para minimizar cualquier dificultad que surja de la presencia de un alto contenido en agua cuando se preparen los productos finales, tal como el tiempo de secado y el potencial para el encogimiento. Se ha descubierto que el uso de un agente dispersante es ventajoso para preparar dispersiones fluidas y estables de las partículas de hidróxido y del material de cambio de fase orgánico. Cuando están en forma de una suspensión de baja viscosidad, puede resultar aceptable una pequeña porción de separación de las partículas durante el almacenamiento, con la condición de

que la suspensión pueda volver a un estado sustancialmente homogéneo mediante agitación antes de ser utilizada.

Según la presente invención, la composición es adecuada para su uso para impartir una regulación de la temperatura o un almacenamiento de calor o frío a una diversidad de artículos. De modo adecuado, los artículos pueden seleccionarse del grupo que consiste en fibras, espumas, tejidos, dispositivos de calentamiento y enfriamiento, y materiales de construcción.

Así, la presente invención proporciona un artículo que comprende una composición de almacenamiento de energía térmica que tiene mejores propiedades piroretardantes, comprendiendo dicha composición de almacenamiento de calor:

A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), estando dicho material de cambio de fase orgánico encapsulado dentro de una envuelta en forma de partículas de cápsulas, en las que el diámetro medio de volumen (VMD) de las partículas de cápsulas (cuando están en forma de una dispersión acuosa) es de entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , que están en asociación íntima con,

C) cemento de magnesita,

en la que las partículas de (A) el material de cambio de fase orgánico se distribuyen uniformemente a través de (C) el cemento de magnesita, en la que las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) están encerradas dentro del componente de cemento de magnesita (C) y están encerradas en una matriz del cemento de magnesita (C).

En una forma de la invención más específica, la composición comprende:

A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), y

B) partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio piroretardantes, y

C) cemento de magnesita.

Preferiblemente, los artículos incluyen fibras, tejidos planos o no tejidos revestidos o impregnados, diversos materiales de construcción, que incluyen ladrillos, bloques, paneles, azulejos de pared (que incluyen los tipos cerámico, de poliolefina, de resina y de goma), pavimentos, materiales para techos (azulejos para techos, etc.), materiales para suelos (azulejos para suelos, alfombras, etc.), artículos de cemento, morteros, primeras capas de enlucido, yesos, cementos, muebles para dormitorios, etc. También se incluyen dispositivos para enfriar y/o calentar. En estos dispositivos, el fluido que se va a enfriar o calentar se hace circular a través del dispositivo, de modo que el componente de PCM dentro del dispositivo absorbe o libera el calor desde/hacia el fluido. Los ejemplos de fluidos incluyen aire y fluidos de transferencia de calor, tales como agua.

Las composiciones de cemento de magnesita (componente C) proporcionan una matriz envolvente piroretardante para las partículas del material de cambio de fase orgánico. Además de sus propiedades piroretardantes, el cemento de magnesita puede utilizarse para producir artículos sólidos resistentes, cuando el cemento une a diversos componentes sólidos que incluyen a las partículas del material de cambio de fase orgánico. Pueden emplearse otros aditivos para proporcionar una mayor piroretardancia a las composiciones de cemento de magnesita de la invención. Por ejemplo, puede añadirse trióxido de antimonio a los cementos de magnesita, en particular composiciones de cemento Sorel.

Los artículos según la invención pueden prepararse a partir de la composición de la invención que comprende A y C, o A y B y C. Como alternativa, los artículos de la invención pueden formarse incorporando los componentes individuales A y C, o A y B y C in situ.

El hidróxido (B) puede formarse in situ a partir de la reacción del óxido precursor con agua añadida a la formulación, que incluye agua asociada con el material de cambio de fase cuando está en forma de una dispersión o una emulsión.

Los artículos y las composiciones que comprenden el cemento de magnesita (C) requieren, de forma deseable, que el cemento de magnesita (C) se prepare combinando primero las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) con los ingredientes del cemento de magnesita que incluye óxido de magnesio y agua. Después el cemento de magnesita se endurece hasta una resistencia suficiente a lo largo de un periodo de varias horas o, en algunos casos, de uno o más días.

Cuando los artículos/productos finales son materiales de construcción, entonces también pueden comprender materiales cementicios, por ejemplo, basados en cemento de Portland, yeso, cal, etc., cargas, tales como arena, agregados, fibras, polvo de ceniza, materiales bituminosos, etc., y materiales térmicamente conductores para

ayudar a la transferencia de calor, etc.

Los artículos de la invención generalmente comprenden al menos 10% en peso de la composición de la invención, preferiblemente al menos 30% y lo más preferiblemente al menos 50%.

- 5 Para unas mejores piropropiedades y conductividad térmica, resulta beneficioso minimizar el contenido en aire del artículo final en la medida en que sea practicable. El grado de atrapamiento de aire puede calibrarse haciendo referencia a la densidad de los artículos, indicando una mayor densidad un menor contenido en aire para composiciones que, por lo demás, son idénticas o similares.

Los siguientes ejemplos son una ilustración de la invención sin que pretendan de ninguna manera ser limitantes.

### Ejemplo 1

- 10 Se prepara un disco de cemento Sorel con microcápsulas de PCM dispersadas uniformemente a su través, a partir de una dispersión acuosa de microcápsulas de PCM, óxido de magnesio, cloruro de magnesio y agua.

- 15 Las microcápsulas de PCM se obtienen como sigue. Se prepara una fase de aceite mezclando monómeros de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y diacrilato de butandiol 45:15:40 en peso (271,7 g) con un material de núcleo fundido homogéneo compuesto de octadecano (1761,0 g) y una parafina con un pico de temperatura de fusión de aproximadamente 55 °C (142,8 g). La fase de aceite se mantiene justo por encima de la temperatura de solidificación del material de núcleo, es decir, aproximadamente 35 °C, para evitar cualquier solidificación del material de núcleo. Se añade peróxido de lauroilo (iniciador térmico) (2,7 g) a la fase de aceite. La fase de aceite se homogeneiza en agua (2742,2 g) que contienen poli(alcohol vinílico) (Gohsenol GH20) (67,4 g) y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico como la sal de sodio (4,0 g) empleando un mezclador Silverson (con un velo fino) durante 5 minutos para formar una emulsión estable. La emulsión después se traslada a un reactor con un agitador, un termómetro y un burbujeador de gases conectado a un suministro de nitrógeno. La emulsión agitada se desoxigena con nitrógeno durante 20 minutos. A lo largo de todas estas etapas iniciales (y hasta el enfriamiento al final del procedimiento de preparación), el material de núcleo se mantiene en estado fundido.

- 25 El contenido del reactor después se calienta hasta 60 °C y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas, tras lo cual el contenido se calienta hasta 80 °C y después se mantiene durante 1 hora más a esta temperatura antes de ser enfriado y filtrado. La dispersión resultante contiene microcápsulas de núcleo-envuelta con un núcleo de octadecano al 92,5% en p/p y agente nucleante de parafina al 7,5% en p/p, y una envuelta de polímero acrílico muy reticulado, en la cual la microcápsula comprende cera aproximadamente al 87,5% en p/p (octadecano y parafina) y polímero al 12,5% en p/p. La dispersión tiene un contenido en sólidos generalmente del 45% en p/p cuando 1 gramo se seca durante 1 hora a 110 °C, y un diámetro medio de volumen generalmente de 2,0 micrómetros determinado empleando un sistema de difracción de láser Sympatec Helos con una lente R1 (0,18-35 μm) y un sistema de dispersión Quixcel. La dispersión tiene una capacidad calorífica latente generalmente de 73 J/g (promedio de la transición de fusión y la transición de cristalización, que son simiales), y un pico de temperatura de fusión generalmente de 28,0 °C, y un pico de temperatura de cristalización generalmente de 22,5 °C, según se determina mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC) empleando un Perkin-Elmer Pyris 1 de -10 °C a 50 °C, empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto con un peso de la muestra de aproximadamente 20 mg. El producto de microcápsulas también se analiza mediante un análisis termogravimétrico (TGA) empleando un Perkin-Elmer TGA Pyris 1. Se emplea una etapa de secado inicial a 110 °C durante 20 minutos para eliminar el agua de la muestra antes del análisis (de modo que solo se analiza la pérdida de masa de las microcápsulas). Después se pone en marcha el programa de análisis, calentando la muestra seca de 10-15 mg desde 110 °C a 500 °C a 20 °C/min. Según este análisis, las microcápsulas muestran una pérdida de masa a 300 °C generalmente del 5%, y la temperatura al 50% de pérdida de masa (semialtura) generalmente es de 360 °C.

- 45 Se emplea una muestra de óxido de magnesio que se obtiene de MAF Magnesite (Holanda), que se cree que tiene un tamaño de partícula d50 de 15-20 μm. Se realiza el análisis del óxido de magnesio en agua (con tensioactivo añadido) empleando un analizador Sympatec Helos con una lente R4 y un sistema de dispersión Quixcel. Se descubrió que el diámetro medio de volumen es de 19,3 micrómetros y el d50 es de 15,8 micrómetros. Se emplea cloruro de magnesio que es un polvo de malla <325 sustancialmente anhidro (<5% de H<sub>2</sub>O) obtenido en Aldrich.

- 50 El disco de cemento Sorel se prepara como sigue. Se forma una dispersión combinando agua desionizada (17,07 gramos), una dispersión acuosa al 45% en p/p de microcápsulas de PCM (6,67 gramos) y cloruro de magnesio anhidro (8,43 gramos). Se tiene cuidado debido a la vigorosa reacción exotérmica cuando se mezcla el cloruro de magnesio con el agua. Esta dispersión se añade gradualmente al óxido de magnesio (17,84 gramos). Se emplea una espátula para agitar la mezcla húmeda hasta que sea visiblemente fina y homogénea. Un plato de aluminio circular (diámetro de 41,2 mm y altura de 4,8 mm) se llena completamente con la mezcla húmeda recién preparada. La superficie se cubre completamente con una película de plástico que se mantiene fijada empleando

55

5 un peso que ayuda a comprimir la mezcla en el plato. La película también actúa como una barrera para el agua para evitar la evaporación del agua de la mezcla, aunque no es probable que esta etapa sea fundamental para formar un cemento adecuado. Después de aproximadamente 3 días de almacenamiento a temperatura ambiente, la mezcla se inspecciona y se observa que está dura y adecuadamente fraguada. El disco que se retira del plato de aluminio tiene la misma forma y dimensiones que el plato y tiene un aspecto homogéneo, ya que no hay señales visibles de material aglomerado o separado.

10 Se toman muestras del disco de cemento y se analizan empleando un Perkin-Elmer Pyris 1 DSC de -10 °C a 50 °C empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto con un peso de la muestra de aproximadamente 10 mg. Los resultados demuestran que el disco muestra un calor latente de 8,0 J/g (promedio de la transición de fusión y de cristalización), y un pico de temperatura de fusión de 28,0 C y un pico de temperatura de cristalización de 20,9 °C.

El disco se mantiene en una llama de gas propano durante varios segundos. Cuando se retira de la llama no existen señales visibles de quemado del disco.

**Ejemplos 2 (comparativo) y 3 (comparativo)**

15 Se preparan composiciones que comprenden PCM microencapsulado (mPCM) y yeso con y sin trihidróxido de aluminio (ATH) como sigue. El mPCM empleado para la composición se proporciona en forma de una dispersión acuosa de microcápsulas (en lo sucesivo denominada “dispersión de mPCM”), que comprende aproximadamente 38% de PCM y ceras de agentes nucleantes. Este es el mismo producto que el empleado en el ejemplo 1. El yeso es “Teknicast Plaster” de BPB Formula, y el ATH es Martinal OL104 de Albermarle. Los polvos secos de yeso y 20 ATH se pesan y se mezclan, seguido de la adición de la cantidad requerida de dispersión de mPCM a la mezcla de polvos. También se añade un retardante, citrato de trisodio dihidrato, como una disolución en agua, para evitar la sedimentación prematura de la mezcla. La mezcla se agita empleando un mezclador eléctrico a una velocidad baja. Se añade más agua según sea necesario y se sigue mezclando para producir una mezcla húmeda completamente homogénea, que puede trabajarse de modo manual pero que no es fluida. La mezcla húmeda se introduce en moldes que incluyen un molde cuadrado de 10 cm<sup>2</sup> de plástico hasta una profundidad de aproximadamente 1,5 cm, y la superficie se alisa empleando una espátula. Los moldes se almacenan en el laboratorio con la superficie al descubierto. Una inspección después de aproximadamente un día revela que el material en los moldes está duro y seco. Después de varios días, las piezas de ensayo se retiran de los moldes. Se determina la capacidad calorífica latente tomando una pequeña muestra de una de las piezas de ensayo, que 30 después se analiza mediante una calorimetría de barrido diferencial empleando un barrido con Perkin-Elmer Pyris 1 DSC entre -10 °C y 50 °C empleando un velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto con un peso de la muestra de generalmente 10 a 25 mg.

Se preparan dos composiciones y se ensayan según el procedimiento anterior. Las cantidades de los ingredientes y los valores de calor latente se muestran en la tabla 1.

35 Tabla 1

	Ejemplo 2 (comparativo)	Ejemplo 3 (comparativo)
Dispersión de mPCM (gramos)	200,0	200,0
ATH (gramos)	-	304,0
Yeso (gramos)	345,6	89,4
Agua desionizada (gramos)	149,2	192,7
Citrato de trisodio dihidrato (cm <sup>3</sup> de una disolución al 10% en p/v)	6,9	1,8
Calor latente medido (J/g)	26,4	26,7
Proporción ATH/cera	-	4

40 Se realiza un ensayo en el que la cara de una pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 1,5 cm se coloca contra una llama de soplete de propano durante 30 segundos. Después la pieza de ensayo se retira de la llama de soplete y se anota la duración de cualquier llama que haya aparecido en la pieza de ensayo. Se descubrió que la pieza de ensayo del ejemplo 3 mantiene una llama durante un tiempo mucho más corto que la pieza de ensayo del ejemplo

2 (comparativo).

#### Ejemplo 4 (comparativo)

5 Se sigue el procedimiento del ejemplo 2 (comparativo) y ejemplo 3 (comparativo), excepto que se emplea  $Mg(OH)_2$  en lugar de ATH. El  $Mg(OH)_2$  es Martifin H5 de Albermarle. Las cantidades de los ingredientes y los valores de calor latente se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 4 (comparativo)
Dispersión de mPCM (gramos)	200,0
$Mg(OH)_2$ (gramos)	152,0
Yeso (gramos)	217,5
Agua desionizada (gramos)	53,1
Citrato de trisodio dihidrato ( $cm^3$ de una disolución al 10% en p/v)	4,4
Calor latente medido (J/g)	29,6
Proporción $Mg(OH)_2$ /cera	2

10 Se realiza un ensayo en el que la cara de una pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 1,5 cm se coloca contra una llama de soplete de propano durante 30 segundos. Después la pieza de ensayo se retira de la llama de soplete y se anota la duración de cualquier llama que haya aparecido en la pieza de ensayo. Se descubrió que la pieza de ensayo del ejemplo 4 mantiene una llama durante un tiempo mucho más corto que la pieza de ensayo del ejemplo 2 (comparativo).

#### 15 Ejemplos 5 (comparativo) y 6 (comparativo)

Se preparan composiciones que comprenden PCM microencapsulado (mPCM) y yeso con y sin trihidróxido de aluminio (ATH) como sigue. Se sigue el procedimiento del ejemplo 2 (comparativo) y ejemplo 3 (comparativo), excepto que el mPCM empleado está en forma de polvo de sólidos (en lo sucesivo denominado "polvo de mPCM"). El polvo de mPCM, que es seco y comprende aproximadamente 85% de PMC y ceras de agentes nucleantes, se produce a partir de la emulsión de mPCM empleada en los ejemplos previos mediante un procedimiento de secado por pulverización.

20 Se preparan dos composiciones. Las cantidades de los ingredientes y los valores de calor latente se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 5 (comparativo)	Ejemplo 6 (comparativo)
Polvo de mPCM (gramos)	95,5	95,5
ATH (gramos)	-	322,7
Yeso (gramos)	341,0	68,9
Agua (gramos)	255,7	51,7
Citrato de trisodio dihidrato ( $cm^3$ de una disolución al 10% en p/v)	6,8	1,4
Calor latente medido (J/g)	25,7	26,2

Proporción ATH/cera	-	4
---------------------	---	---

5 Se realiza un ensayo en el que la cara de una pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 1,5 cm se coloca contra una llama de soplete de propano durante 30 segundos. Después la pieza de ensayo se retira de la llama de soplete y se anota la duración de cualquier llama que haya aparecido en la pieza de ensayo. Se descubrió que la pieza de ensayo del ejemplo 6 (comparativo) mantiene una llama durante un tiempo mucho más corto que la pieza de ensayo del ejemplo 5 (comparativo).

**Ejemplo 7 (comparativo)**

10 Se sigue el procedimiento del ejemplo 5 (comparativo) y ejemplo 6 (comparativo), excepto que se emplea Mg(OH)<sub>2</sub> en lugar de ATH. El Mg(OH)<sub>2</sub> es Martifin H5 de Albermarle. Las cantidades de los ingredientes y los valores de calor latente se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplo 7 (comparativo)
Polvo de mPCM (gramos)	95,5
Mg(OH) <sub>2</sub> (gramos)	161,4
Yeso (gramos)	204,9
Agua (gramos)	321,7
Citrato de trisodio dihidrato (cm <sup>3</sup> de una disolución al 10% en p/v)	4,1
Calor latente medido (J/g)	37,1
Proporción Mg(OH) <sub>2</sub> /cera	2

15 Se realiza un ensayo en el que la cara de una pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 1,5 cm se coloca contra una llama de soplete de propano durante 30 segundos. Después la pieza de ensayo se retira de la llama de soplete y se anota la duración de cualquier llama que haya aparecido en la pieza de ensayo. La pieza de ensayo del ejemplo 7 no mantiene ninguna llama, comportándose mucho mejor que la pieza de ensayo del ejemplo 5 (comparativo).

**Ejemplos 8 (comparativo) y 9 (comparativo)**

20 Se preparan dos composiciones de intermedios empleando PCM microencapsulado (mPCM) y óxido de magnesio (MgO) como sigue. El mPCM empleado para la composición se proporciona en forma de una dispersión acuosa de microcápsulas (en lo sucesivo denominada “dispersión de mPCM”), que comprende aproximadamente 38% de PCM y ceras de agentes nucleantes. Este es el mismo producto que el empleado en el ejemplo 1. El óxido de magnesio es Premier TechMag de Premier Periclase, que comprende generalmente MgO al 94,0%. Se pesa la cantidad requerida de MgO en un vaso de precipitado adecuado, y se pesa la cantidad especificada de la dispersión de mPCM en otro recipiente. El mPCM se añade lentamente al MgO y se mezclan de modo manual para formar un producto uniforme. La mezcla se va haciendo más viscosa, probablemente a medida que el MgO reacciona con el agua para formar Mg(OH)<sub>2</sub>. Después de una agitación, el producto producido en un caso es una pasta viscosa, y en el otro caso es un polvo granular. Los productos intermedios después se emplean para producir composiciones de yeso. El yeso utilizado es “Teknicast Plaster” de BPB Formula. Se pesa la cantidad requerida de yeso y del producto intermedio y se mezclan. La mezcla se agita empleando un agitador eléctrico mientras se añade agua según sea necesario para producir una mezcla homogénea húmeda, que puede trabajarse de modo manual pero que no es fluida. No se emplea un retardante. La mezcla húmeda, mientras aún se puede trabajar, se introduce en un molde cuadrado de 10 cm<sup>2</sup> de plástico hasta una profundidad de aproximadamente 1,5 cm, y la superficie se alisa empleando una espátula. También se toman muestras más pequeñas de la mezcla húmeda. El molde se almacena en el laboratorio con la superficie al descubierto. Las muestras más pequeñas también se almacenan en el laboratorio. Una inspección después de aproximadamente un día revela que el material de yeso está duro y seco. Después de varios días, la pieza de ensayo se retira del molde. Se emplea una de las muestras pequeñas para determinar la capacidad calorífica latente del yeso mediante una calorimetría de

## ES 2 541 112 T3

barrido diferencial empleando un barrido con Perkin-Elmer Pyris 1 DSC entre -10 °C y 50 °C empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto con un peso de la muestra de generalmente 10 a 25 mg.

Las cantidades de los ingredientes y los valores de calor latente se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

<u>Muestras de los intermedios</u>	Ejemplo 8 (comparativo)	Ejemplo 9 (comparativo)
MgO (gramos)	52,53	123,1
Dispersión de mPCM (gramos)	100,0	100,0
Proporción Mg(OH) <sub>2</sub> /cera	2	4,7
Forma física del intermedio	pasta viscosa	polvo granular
<u>Muestras de yeso</u>		
Intermedio (gramos)	43,5	64,0
Yeso (gramos)	56,5	36,0
Agua (gramos)	34,3	35,0
Calor latente medido (J/g)	20,5	29,7

5

Se realiza un ensayo en el que la cara de una pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 1,5 cm se coloca contra una llama de soplete de propano durante 30 segundos. Después la pieza de ensayo se retira de la llama de soplete y se anota la duración de cualquier llama que haya aparecido en la pieza de ensayo. La pieza de ensayo del ejemplo 8 (comparativo) mantiene una llama durante un periodo de tiempo muy corto, y la pieza de ensayo del ejemplo 9 (comparativo) no mantiene ninguna llama, produciendo ambos unos resultados mejores que los resultados obtenidos con la pieza de ensayo del ejemplo 2 (comparativo).

10

### Ejemplos 10 y 11

Se preparan dos composiciones de cemento Sorel que incorporan microcápsulas de PCM (n-octadecano).

Se forma una fase acuosa combinando cristales de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (de SERVA), PCM microencapsulado (mPCM) en forma de una dispersión acuosa (tal como se emplea en el ejemplo 1), agua desionizada y desespumante Ciba® Burst® 5004. La mezcla se agita para producir una mezcla homogénea, visiblemente exenta de agua atrapada, y en la que el cloruro de magnesio está completamente disuelto. La fase acuosa se añade lentamente a un polvo de óxido de magnesio Premier TechMag (obtenido de Premier Periclase y que comprende generalmente MgO al 94,0%). La mezcla se agita de modo manual durante y después de la adición de la fase acuosa. La mezcla se homogeneiza empleando un mezclador Greaves con un agitador disolvente para producir una pasta que es fina y móvil. Para simplificar, no se añaden cargas ni agregados ni material fibroso. La pasta se vierte en una serie de moldes, que incluyen un plato de 10 cm<sup>2</sup> relleno hasta una profundidad de aproximadamente 1,5 cm. Los moldes, con las superficies al descubierto, se almacenan en el laboratorio para permitir que el cemento se endurezca. Después de aproximadamente seis horas, los moldes se inspeccionan y se retiran las piezas de ensayo de cemento. Las piezas de ensayo son muy duras y resistentes, y tienen un aspecto homogéneo ya que no hay señales visibles de separación o residuos. Se determina la capacidad calorífica latente del cemento analizando una pequeña muestra (procedente de una de las piezas de ensayo) varios días después de retirar del molde mediante una calorimetría de barrido diferencial (empleando un barrido con Perkin-Elmer Pyris 1 DSC entre -10 °C y 50 °C empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto con un peso de la muestra de generalmente 20 a 25 mg).

15

20

25

30

La tabla 6 proporciona las cantidades de los materiales brutos empleados para preparar los cementos y los valores de capacidad calorífica latente medidos.

Tabla 6

	Ejemplo 10	Ejemplo 11

## ES 2 541 112 T3

Premier TechMag (MgO) (gramos)	283,9	268,1
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (gramos)	269,2	254,2
Dispersión de mPCM (gramos)	177,8	266,7
Agua desionizada (gramos)	69,2	11,0
Desespumante (gramos)	1,0	1,5
Capacidad calorífica latente (J/g)	13,1	22,5

Dos días después ser retirados de los moldes se realiza un ensayo en el que la cara de cada pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 1,5 cm se coloca contra una llama de soplete de propano durante 30 segundos. Después la pieza de ensayo se retira de la llama de soplete y se anota la duración de cualquier llama que haya aparecido en la pieza de ensayo. Se descubrió que las piezas de ensayo del ejemplo 10 y del ejemplo 11 no mantienen ninguna llama.

### Ejemplos 12 y 13

Se prepara una emulsión como sigue. En primer lugar se prepara una fase acuosa mezclando 22,5 gramos de Tween 85 (trioleato de sorbitán-20 moles de emulgente de óxido de polietileno de HLB 11,0), 117,2 gramos de Gohsenol GH-20 (poli(alcohol vinílico) producido por Nippon Gohsei, empleado como una disolución al 9,6% en p/p en agua) y 135,3 gramos de agua desionizada. La fase acuosa se calienta hasta aproximadamente 35 °C. Se añaden 225 gramos de n-octadecano, el PCM, en forma líquida a aproximadamente 35 °C, a la fase acuosa cuando se somete a cizallamiento empleando un homogeneizador Silverson equipado con un velo fino. La emulsión sigue sometiéndose a cizallamiento durante aproximadamente 8 minutos al ajuste máximo de velocidad del Silverson después de la adición de octadecano. La emulsión se enfría hasta aproximadamente 30 °C y se vuelve a someter a cizallamiento al ajuste máximo de velocidad del Silverson durante 1 minuto. La emulsión resultante de octadecano al 45% en agua se enfría hasta aproximadamente 20 °C empleando un baño de hielo/agua. La emulsión es fluida y estable. Se determina que el diámetro medio de volumen de la emulsión es de 1,15 micrómetros y se determina que el valor de X100 es de 2,5 micrómetros mediante un análisis empleando un analizador del tamaño de partícula Sympatec empleando un sistema de dispersión Quixel y una lente R1.

Poco después de preparar la emulsión, esta se emplea para preparar piezas de ensayo basadas en dos composiciones de cemento Sorel preparadas según el siguiente procedimiento. Se añade una emulsión de octadecano a MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O en forma de copos (de Stan Chem International Ltd (Reino Unido), que comprende generalmente MgCl<sub>2</sub> al 47,3% y agua al 50,5%). La mezcla se agita durante varios minutos para permitir que los copos de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O se disuelvan completamente. La emulsión, que ahora contiene MgCl<sub>2</sub> disuelto, sigue siendo estable. A esta emulsión se le añade Floormag M100 (de Van Mannekus & Co. B.V. (Países Bajos) y que comprende generalmente MgO al 90,0%). La mezcla se agita durante y después de la adición del polvo Floormag. La mezcla se homogeneiza empleando un mezclador Greaves con un agitador disolvente para producir una pasta que es fina y móvil. Para simplificar, no se añaden cargas ni agregados ni material fibroso. La pasta se vierte en una serie de moldes, que incluyen un plato de 10 cm<sup>2</sup> relleno hasta una profundidad de aproximadamente 1,5 cm. Los moldes, con las superficies al descubierto, se almacenan en el laboratorio para permitir que el cemento se endurezca. Después de aproximadamente un día, los moldes se inspeccionan y se retiran las piezas de ensayo de cemento. Las piezas de ensayo son muy duras y resistentes, y tienen un aspecto seco y homogéneo ya que no hay señales visibles de separación y en las superficies no aparecen residuos de cera o aceite. Se determina la capacidad calorífica latente del cemento analizando una pequeña muestra (procedente de una de las piezas de ensayo) varios días después de retirar del molde mediante una calorimetría de barrido diferencial (empleando un barrido con Perkin-Elmer Pyris 1 DSC entre -10 °C y 50 °C empleando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/minuto con un peso de la muestra de generalmente 15 a 20 mg).

La tabla 7 proporciona las cantidades de los materiales brutos empleados para preparar los cementos y los valores de capacidad calorífica latente medidos.

Tabla 7

	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Floormag M100 (MgO) (gramos)	272,5	250,7
Copos de MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (gramos)	172,9	159,0



## ES 2 541 112 T3

Emulsión (PCM) de octadecano (gramos)	186,7	280,0
Agua desionizada (gramos)	67,9	10,3
Contenido en PCM (al % en p/p)	12,0	18,0
Capacidad calorífica latente (J/g)	21,4	32,9

5 Dos días después ser retirados de los moldes se realiza un ensayo en el que la cara de cada pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 1,5 cm se coloca contra una llama de soplete de propano durante 30 segundos. Después la pieza de ensayo se retira de la llama de soplete y se anota la duración de cualquier llama que haya aparecido en la pieza de ensayo. La pieza de ensayo del ejemplo 12 no mantiene ninguna llama, y la pieza de ensayo del ejemplo 13 mantiene una llama durante un periodo de tiempo corto antes de extinguirse. También se advierte que una pequeña cantidad de líquido no identificado exuda de la pieza de ensayo del ejemplo 12 durante el ensayo.

**REIVINDICACIONES**

1.- Una composición de almacenamiento de energía térmica que tiene propiedades piroretardantes mejoradas, que comprende:

5 A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), estando dicho material de cambio de fase orgánico encapsulado dentro de una envuelta en forma de partículas de cápsulas, en las que el diámetro medio de volumen (VMD) de las partículas de cápsulas (cuando están en forma de una dispersión acuosa) es de entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , y

C) cemento de magnesita,

10 en la que las partículas de (A) el material de cambio de fase orgánico se distribuyen uniformemente a través de (C) el cemento de magnesita, en la que las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) están encerradas dentro del componente de cemento de magnesita (C) y están encerradas en una matriz del cemento de magnesita (C).

2.- Una composición según la reivindicación 1, que comprende:

A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), y

15 B) partículas de hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio piroretardantes, y

C) cemento de magnesita.

3.- Una composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el material de cambio de fase es una sustancia hidrofóbica orgánica que sufre cambios de fase de sólido a líquido y/o de líquido a sólido a unas temperaturas de entre 0 °C y 80 °C.

20 4.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material de cambio de fase orgánico está encapsulado dentro de una envuelta y está en forma de partículas de cápsulas, en las que dichas partículas de cápsulas están en contacto directo con las partículas de (B) hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio y/o (C) el cemento de magnesita.

25 5.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción de partículas del material de cambio de fase (A) al cemento de magnesita (C) es de 1:50 a 5:1, preferiblemente de 1:10 a 2:1, y más preferiblemente de 1:5 a 1:1.

6.- Un procedimiento para obtener una composición de almacenamiento de energía térmica que tiene propiedades piroretardantes mejoradas, que comprende:

30 A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), estando dicho material de cambio de fase orgánico encapsulado dentro de una envuelta en forma de partículas de cápsulas, en las que el diámetro medio de volumen (VMD) de las partículas de cápsulas (cuando están en forma de una dispersión acuosa) es de entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , que están en asociación íntima con,

C) cemento de magnesita,

35 en el que las partículas de (A) el material de cambio de fase orgánico se distribuyen uniformemente a través de (C) el cemento de magnesita, en el que las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) están encerradas dentro del componente de cemento de magnesita (C) y están encerradas en una matriz del cemento de magnesita (C),

que comprende las etapas de:

40 i) proporcionar las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) en una emulsión acuosa, una dispersión acuosa, una pasta acuosa, o un polvo seco,

ii) combinar el componente (A) proporcionado en la etapa (i) con los ingredientes necesarios para formar el cemento de magnesita (C).

45 7.- El uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para impartir una regulación de la temperatura o un almacenamiento de calor o frío a un artículo seleccionado del grupo que consiste en fibras, tejidos, espumas, dispositivos de calentamiento y enfriamiento, y materiales de construcción.

8.- Un artículo que comprende una composición de almacenamiento de energía térmica que tiene propiedades

pirorretardantes mejoradas, comprendiendo dicha composición de almacenamiento de energía:

- 5 A) partículas de un material de cambio de fase orgánico (PCM), estando dicho material de cambio de fase orgánico encapsulado dentro de una envuelta en forma de partículas de cápsulas, en las que el diámetro medio de volumen (VMD) de las partículas de cápsulas (cuando están en forma de una dispersión acuosa) es de entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ , que están en asociación íntima con,
- C) cemento de magnesita,
- 10 en el que las partículas de (A) el material de cambio de fase orgánico se distribuyen uniformemente a través de (C) el cemento de magnesita, en el que las partículas del material de cambio de fase orgánico (A) están encerradas dentro del componente de cemento de magnesita (C) y están encerradas en una matriz del cemento de magnesita (C).