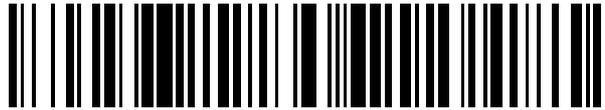


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 626**

51 Int. Cl.:

C09K 5/06	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)
C08L 21/00	(2006.01)
C08L 71/00	(2006.01)
B29C 70/70	(2006.01)
F28D 15/00	(2006.01)
F28D 20/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2014 PCT/IL2014/050888**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15056260**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2014 E 14854846 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3058045**

54 Título: **Material basado en compuesto y/o elastómero para almacenamiento de energía térmica**

30 Prioridad:

15.10.2013 US 201361890902 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2020

73 Titular/es:

**ENRAD LTD. (100.0%)
P.O.B 64
79335 Moshav Shahr, IL**

72 Inventor/es:

**ELIYAHU, NITZAN y
PELLEGRINI, MIRCO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 761 626 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 basado en compuesto y/o elastómero para almacenamiento de energía térmica

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a materiales de almacenamiento de energía térmica compuestos y sus precursores. Específicamente, la invención se refiere a materiales de cambio de fase encapsulados en materiales tales como elastómeros, óxidos metálicos, cerámicas, y vidrios, y métodos para producirlos y sus precursores. En particular, se refiere a precursores para composiciones de elastómero que combinan caucho natural o sintético con vulcanizados termoplásticos, micropartículas de vulcanizados termoplásticos, termoplásticos que comprenden micropartículas de caucho, o termoplásticos que comprenden micropartículas de caucho reciclado, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico (curado o no curado) u otros materiales de cambio de fase.

Antecedentes de la invención

15 Actualmente, hay muchas aplicaciones que requieren almacenar una gran cantidad de calor. En el sector industrial, la recuperación, almacenamiento y reutilización del calor residual podría jugar un papel significativo para un uso eficaz y económico de la energía. En la generación de energía basada en técnicas convencionales de conversión (es decir, centrales eléctricas de gas o aceite), el almacenamiento de calor podría ser un modo útil de mejorar su eficacia y recuperación, así como reducir la energía nominal requerida para ajustarse a picos de carga.

20 Han surgido problemas significativos de la estabilidad de la red en la generación de electricidad a partir de fuentes de energía renovables, debido al incremento en la cantidad de electricidad generada a partir de estas fuentes y la dependencia de la generación de electricidad de la disponibilidad del recurso. Por ejemplo, las centrales solares paran de funcionar por la noche. La integración del almacenamiento de energía térmica en el funcionamiento de dicha central eléctrica ayudaría a prevenir los problemas de estabilidad de la red y alargaría el periodo de suministro de energía, así como incrementaría la eficacia en la generación conjunta, lo cual contribuiría a una comercialización satisfactoria de estas tecnologías. En el caso de centrales térmicas solares autónomas en parques eléctricos remotos o aislados, el almacenamiento de energía es un elemento clave para maximizar el factor de capacidad y asegurar la disponibilidad y reducir el desequilibrio entre suministro y demanda. La mayoría de los sistemas de calentamiento solares actuales tienen almacenamiento durante un valor de pocas horas a un día de energía recogida, usando materiales de almacenamiento de energía térmica (TESM). El almacenamiento de energía térmica (TES) ayuda a superar la intermitencia del recurso solar para centrales solares por concentración (CSP) (Dincer y Dost, 1996 "A perspective on thermal energy storage systems for solar energy applications", *International Journal of Energy Research*, 20(6), pp. 547-557).

35 Los sistemas TES contienen una masa de almacenamiento térmico, y se pueden basar en el almacenamiento de energía sensible y termoquímica, latente (Sharma, et al., 2009, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2), pp. 318-345; Gil, et al., 2010, "State of the art on high temperatura thermal energy storage for power generation. Part 1 Concepts, materials and modellization", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), pp. 31-55).

Otro ejemplo de una aplicación en la que el almacenamiento de energía térmica es crítico es la protección térmica para dispositivos electrónicos de alta energía.

40 A pesar del interés, hay muy pocos sistemas de almacenamiento de energía térmica de alta capacidad comercialmente disponibles, debido al alto coste de inversión de las tecnologías existentes. En los sistemas de almacenamiento, un aspecto esencial para alcanzar reducción significativa del coste es el desarrollo de materiales de bajo coste que encuentran los requerimientos de energía para el almacenamiento en centrales de generación eléctrica, tienen estabilidad a largo plazo, y una capacidad suficiente para prevenir el sobredimensionamiento de la unidad de almacenamiento.

45 Las tecnologías de almacenamiento de energía térmica existentes normalmente se basan en sistemas de almacenamiento de calor sensibles que usan líquidos (es decir, aceites, sales fundidas) o sólidos (es decir, metales, cerámicas, piedras, concentrado) como medio de almacenamiento. Los líquidos predominan en aplicaciones en el intervalo de temperatura de 150-400 °C, mientras los sólidos predominan en el intervalo de temperatura más de 500-600 °C. Para estos sólidos, el intervalo de densidades de energía entre 1.500 y 3.000 kJ/(m³·K) y el intervalo de costes de inversión oscilan de 30 g/kWh para concentrado a 400 g/kWh para materiales cerámicos.

50 El almacenamiento de calor basado en materiales de cambio de fase (tecnología de calor latente) muestra un alto potencial para el desarrollo de sistemas de almacenamiento económicos y eficaces, especialmente para aplicaciones que usan fluidos que se someten a un proceso a temperatura constante, tal como vapor húmedo durante la condensación o evaporación. La principal ventaja de los materiales de cambio de fase es su capacidad de almacenar/liberar una gran cantidad de calor en un reducido intervalo de temperatura durante los cambios de fase.

55 Las sales se han identificado como candidatos potenciales para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de calor latente económicos y eficaces. La energía o calor latentes implicados en la fusión/cristalización de las sales

normalmente está dentro del intervalo entre 100 y 1.000 kJ/kg (0,2-2 GJ/m³); estos valores generalmente incrementan con la temperatura de fusión de las sales.

La tecnología de almacenamiento de calor por cambio de fase que usa sales utiliza volúmenes del sistema significativamente disminuidos en comparación con las tecnologías térmicas sensibles, generalmente por un factor de más de diez, que previene el sobredimensionamiento del intercambiador térmico. Sin embargo, las bajas conductividades térmicas de las sales (<1 W/m/K) son un factor limitante para satisfacer los requerimientos de energía de las aplicaciones industriales deseadas.

Se han propuesto y ensayado diferentes métodos para incrementar la conductividad térmica de los materiales de cambio de fase, implicando principalmente el uso de ceras de parafina. Las primeras soluciones propuestas fueron el uso de cargas metálicas, tales como aditivos de aluminio o cobre, espumas metálicas, o finos. Se encontró que cuando se usaban estos aditivos, los tiempos de carga y descarga del sistema de almacenamiento disminuían significativamente. Esta solución es de viabilidad comercial cuestionable debido a que las cargas metálicas añaden peso y coste significativos a los sistemas de almacenamiento, y además incrementan el riesgo de corrosión.

Debido a su baja densidad, se han propuesto ceras de parafina soportadas dentro de una estructura porosa de un catalizador de sílice o carbón activado como alternativas al uso de las cargas metálicas.

Otra alternativa propuesta comprende las técnicas de mejora de la conductividad basadas en aditivos de grafito y espumas de grafito saturadas con o en materiales de cambio de fase (PCM). Solicitud de Patente Internacional (PCT) WO98/04644, Solicitud de Patente Francesa N.º 2715719, y Patentes U.S. N.º 7316262 y 6399149 todas revelan estructuras porosas (espumas metálicas y de carbono, fibras de carbono) rellenas con materiales de cambio de fase (PCM) que funden a bajas temperaturas.

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica para temperaturas altas solamente se han desarrollado de manera relativa recientemente y principalmente basados en el uso de sales cuya conductividad se aumenta usando grafito. El grafito se usa principalmente debido a su alta resistencia a la corrosión y al ataque químico, su muy alta conductividad térmica, y su bajo coste.

Aunque se ha probado la eficacia del carbono en el aumento de la conductividad de sales, se han identificado diversos problemas y limitaciones para que los compuestos de carbono/sal lleguen a ser una opción real para almacenar energía térmica.

La principal desventaja generalmente está relacionada con la expansión del volumen de las sales cuando se funden y se someten posteriormente a esfuerzo mecánico. Por tanto, las mejoras en los materiales de carbono-sal dependerán de encontrar sales con una expansión de volumen relativa verdaderamente baja así como estructuras de carbono que permitan el manejo local de la expansión de volumen de las sales.

Las sales que ya se han desarrollado para este uso son aquellas que se someten a fusión a temperatura constante (sales puras, mezclas eutécticas). Por consiguiente, su uso se limita a aplicaciones con fluidos de funcionamiento que también se someten a un proceso de temperatura constante, tal como vapor húmedo durante la condensación o la evaporación. Si son para usarse en aplicaciones que requieren varias temperaturas, se deben implementar cascadas de sales apropiadas para encontrar los requerimientos del proceso en térmicos de las temperaturas de entrada/salida del fluido de funcionamiento. Aunque dicha cascada pudiera ser viable, llegaría al costo de la simplicidad del sistema de almacenamiento. A este respecto, las mezclas de sales que se someten a fusión en un intervalo de temperatura apropiado podrían ser una alternativa práctica, puesto que no habría segregación de los componentes químicos de la sal.

La densidad de energía (calor latente) de las sales conocidas en la técnica oscila entre 100 y 360 kJ/kg. El desarrollo de una sal que proporciona una densidad de energía significativamente superior podría ser un modo de incrementar la compatibilidad de los sistemas de almacenamiento y, por consiguiente, reducir los costes de inversión.

La mayoría de los materiales de cambio de fase inorgánicos presentan sub-enfriamiento. Esto es un fenómeno aleatorio natural que puede conducir a diferencias significativas entre las temperaturas de fusión y cristalización. En aplicaciones de almacenamiento de energía térmica, el sub-enfriamiento es generalmente una desventaja, debido a que implica usar diferentes temperaturas de funcionamiento para cargar y descargar.

En comparación con el uso de las sales en almacenamiento de calor latente, el uso de materiales de cambio de fase (PCM) es muy atractivo debido a su alta capacidad de almacenamiento; su carga y descarga de calor a una temperatura casi constante; sus requerimientos de mantenimiento mínimo; la capacidad de producirlos a un intervalo de temperaturas; y la facilidad de su integración en una central eléctrica existente. Véase, por ejemplo, Abhat, "Performance studies of a finned heat pipe latent thermal energy storage system," Proc. Mankind's future source of energy; Proceedings of the International Solar Energy Congress, Pergamon Press, Inc., Nueva Delhi, India, pp. 541-546; Zalba, et al., 2003, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications", *Applied Thermal Engineering*, 23(3), pp. 251-283; Al-Jandal y Sayingh, 1994, "Thermal performance characteristics of STC system with Phase Change Storage", *Renewable Energy*, 5(1-4), pp. 390-399; Baran y Sari, 2003, "Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a

latent heat storage system”, *Energy Conversion and Management*, 44(20), pp. 3.227-3.246; Fouda, et al., 1984, “Solar storage systems using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange. I. Characteristics of pilot system operating with sodium sulphate solution”, *Solar Energy*, 32(1), pp. 57-65; Morrison y Abdel-Khalik, 1978, “Effects of phase-change energy storage on the performance of air-based and liquid-based solar heating systems”, *Solar Energy*, 20(1), pp. 57-67; Rabin, et al., 1995, “Integrated solar collector storage system based on a salt-hydrate phase-change material”, *Solar Energy*, 55(6), pp. 435-444; Velraj, et al., 1999, “Heat Transfer Enhancement in a Latent Heat Storage System”, *Solar Energy*, 65(3), pp. 171-180; Medrano, et al., 2010, “State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2- Case studies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), pp. 56-72; Jotshi, et al., 1992, “Solar thermal energy storage in phase change materials”, SOLAR '92: American Solar Energy Society (ASES) Annual Conference Cocoa Beach, FL, pp. 174-179); todos los cuales se incorporan en la presente memoria como referencia.

Los PCM pueden almacenar calor usando cambio de fase sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas, aunque solamente se usa el cambio de sólido-líquido en los PCM para la generación eléctrica y el almacenamiento de energía térmica. Los PCM sólido-líquido incrementan en temperatura cuando absorben calor, hasta que el PCM alcanza la temperatura de cambio de fase (temperatura de fusión). En el cambio de fase, el PCM absorbe grandes cantidades de calor con mínimo cambio de temperatura, hasta que el material se ha sometido a una transición de fase. Cuando la temperatura ambiente alrededor de un material líquido cae, el PCM se solidifica, liberando su cantidad considerable de energía latente. Los PCM se usan mucho en la técnica debido a la alta densidad de almacenamiento de energía asociada con el cambio de fase. En el documento EP 0412021 A1, el PCM se usa en un material de almacenamiento de energía térmica latente en combinación con un ligante de polímero. En dicho caso, el PCM no está encapsulado.

En un sistema de almacenamiento de energía térmica latente, la selección del PCM apropiado es muy importante. La mayoría de los sistemas conocidos en la técnica usan hidratos de sal, parafinas, ácidos inorgánicos, clatratos, y mezclas eutécticas de compuestos orgánicos y/o inorgánicos. Una lista de PCM comunes para diversas aplicaciones han sido compilados por Lange (Lane, 1986, *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials*, CRC Press, Inc, Boca Raton, FL, el cual se incorpora en la presente memoria como referencia). En comparación con los compuestos orgánicos, los compuestos inorgánicos en general tienen las ventajas de tener mayor calor latente por unidad de volumen, siendo no inflamable, y teniendo menores costes en comparación con los compuestos orgánicos (véase Tyagi, et al., 2011, “Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), pp. 1.373-1.391; Agyenim, et al., 2010, “A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), pp. 615-628, los cuales ambos se incorporan en la presente memoria como referencia).

Sin embargo, hay algunos problemas asociados con los PCM basados en sal. Los PCM inorgánicos generalmente tienen baja conductividad térmica (0,1-0,6 W/m³K), conduciendo a bajas tasas de transferencia de calor y oxidación sobre la exposición al medio de transporte de calor (aire o fluidos de transferencia de calor tipo aceites). Para superar tales problemas, se han identificado y aplicado técnicas de mejora de la transferencia de calor, tales como el uso de superficies extendidas y la dispersión de materiales de alta conductividad (véase, Jegadheeswaran y Pohekar, 2009, “Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), pp. 2.225-2.244, el cual se incorpora en la presente memoria como referencia). Otra técnica para superar la baja tasa de transferencia de calor es encapsular el PCM dentro de una estructura de soporte secundario, y el uso de estas cápsulas en un intercambiador térmico de lecho empaquetado/fluidizado (véase, Hawlader, y Zhu, 2000, “Preparation and Evaluation of a Novel Solar Storage Material: Microencapsulated Paraffin”, *International Journal of Solar Energy*, 20(4), pp. 227-238, el cual se incorpora en la presente memoria como referencia). Estos materiales también se encapsulan para prevenir la evaporación de agua o la absorción, pero puesto que tienen características de transferencia de calor muy bajas, tienden a solidificar en los bordes del recipiente de encapsulamiento, previniendo la eficaz transferencia de calor.

Puesto que el progreso de los sistemas de almacenamiento de calor latente principalmente depende de asegurar una alta tasa de transferencia de calor eficaz para permitir rápida carga y descarga, las superficies de transferencia de calor requeridas deberían ser grandes para mantener un gradiente de temperatura bajo durante estos procesos. Este requerimiento se puede encontrar eficazmente a través de la macroencapsulación.

PCM macroencapsulados se refieren a PCM incorporados dentro de cápsulas mayores de 1 mm (véase Li, et al., 2012, “Fabrication and morphological characterization of microencapsulated phase change materials (MicroPCMs) and macrocapsules containing MicroPCMs for thermal energy storage”, *Energy*, 38(1), pp. 249-254, el cual se incorpora en la presente memoria como referencia). Las macrocápsulas de PCM generalmente se hacen por cubiertas preformadas tales como tubos, fundas, esferas, paneles u otros receptáculos con el PCM y sellando la cubierta preformada (véase, Cabeza et al., 2011, “Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), pp. 1.675-1.695, el cual se incorpora en la presente memoria como referencia). Los recipientes más rentables son botellas de plástico (botellas de polietileno o polipropileno de alta densidad y baja densidad para almacenamiento a baja temperatura), latas metálicas estañadas, latas de acero dulce (véase Regin, et al., 2008, “Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), pp. 2.438-2.458; Bauer, et al., 2012,

- 5 “Characterization of Sodium Nitrate as Phase Change Material”, *International Journal of Thermophysics*, 33(1), pp. 91-104; Farid, et al., 2004, “A review on phase change energy storage: materials and applications”, *Energy Conversion and Management*, 45(9-10), pp. 1.597-1.615; Chou, T.P., Chandrasekaran, C., Limmer, S., Nguyen, C., y Cao, G.Z., 2002, “Organic-inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless Steel”, *Journal of Materials Science Letters*, 21(3), pp. 251-255, todos los cuales se incorporan en la presente memoria como referencia).

Sin embargo, el proceso de encapsulación tiende a ser caro y difícil. Por lo tanto, queda una necesidad de una composición de material de almacenamiento de energía térmica que permita la eficaz transferencia de calor sin requerir encapsulación.

- 10 Los polímeros son materiales de bajo coste que tienen muchas propiedades mecánicas que podrían hacerlos apropiados para su uso como materiales de almacenamiento de energía térmica. La vulcanización (el uso de azufre para reticulación de cadenas de polímero) de caucho se descubrió hace más de un siglo y medio. Desde entonces, las composiciones de polímero reticulado basadas en caucho natural o sintético han encontrado usos que oscilan desde automotrices a médicos para impresión. Sin embargo, las propiedades del caucho no son siempre ideales para las aplicaciones para las cuales se ponen. Por ejemplo, para obtener buenas características mecánicas, el compuesto se debe mezclar con los denominados “rellenos reforzantes” tales como negro de humo o sílice. Sin los rellenos reforzantes, las características mecánicas del compuesto de caucho son demasiado débiles.

- 15 En muchos casos, a pesar de las desventajas del caucho, otros polímeros son también inapropiados para su uso en una aplicación particular. Por ejemplo, aunque los polímeros termoplásticos requieren poca o ninguna composición, carecen de propiedades elásticas, y en general no es posible modificar significativamente sus características por cambios en la formulación, limitando así los tipos de aplicaciones para los cuales son adecuados.

Por tanto, queda una necesidad surgida desde hace mucho de una formulación que se pueda usar para producir un elastómero para su uso como material de almacenamiento de energía térmica que combine las propiedades ventajosas del caucho (bajo coste, alta resistencia química y al calor, capacidad para ser cargado como relleno) con las propiedades ventajosas de otros polímeros tales como los polímeros termoplásticos.

25 **Compendio de la invención**

- 30 La presente invención se diseña para encontrar esta necesidad surgida desde hace mucho. En particular, se describen materiales de almacenamiento de energía térmica, basándose los materiales de almacenamiento de energía térmica en materiales elastoméricos mejorados. El material elastomérico del cual están hechos los materiales de almacenamiento de energía térmica de la presente invención están en sí mismo hechos de un precursor que comprende una mezcla de caucho natural y/o sintético y un vulcanizado termoplástico (TPV) junto con un agente reticulante. También se describen métodos para producir estos precursores.

- 35 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar material compuesto para almacenar energía térmica, en donde dicho material compuesto comprende una matriz que comprende un material elastomérico, comprendiendo dicho material elastomérico hecho de un precursor: caucho; un material incorporado dentro de dicho caucho, comprendiendo dicho material un vulcanizado termoplástico (TPV), micropartículas de TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico curado, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico no curado, o cualquier combinación de los mismos, y, al menos un agente reticulante, en donde dicho material compuesto comprende además al menos un tipo de material de cambio de fase (PCM) microparticulado encapsulado disperso dentro de dicho material elastomérico.

- 40 En algunas realizaciones de la invención, la matriz comprende un compuesto de caucho-TPV/termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de caucho. En otras realizaciones de la invención, la matriz comprende un compuesto de caucho-TPV/termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de caucho-cerámica. En otras realizaciones más de la invención, la matriz comprende un compuesto de caucho-termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de caucho. En otras realizaciones más de la invención, la matriz comprende un compuesto de caucho-termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de caucho-cerámica. En otras realizaciones más de la invención, la matriz comprende un compuesto de caucho-termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de termoplástico curado. En otras realizaciones más de la invención, la matriz comprende un compuesto de caucho-termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de termoplástico curado-cerámica.

- 50 Es un objetivo adicional de la invención revelar un material compuesto para almacenar energía térmica como se ha definido en cualquiera de lo anterior, en donde dicha matriz está en forma de un panel, espuma, o bloque con túneles interiores, la cual tiene una estructura tridimensional que permite el libre paso de gases y/o líquidos.

En algunas realizaciones, el PCM microparticulado comprende una sal inorgánica o un compuesto orgánico, o el PCM microparticulado comprende micropartículas encapsuladas en microcápsulas.

- 55 En algunas realizaciones preferidas de la invención, se selecciona dicha sal inorgánica del grupo que consiste en bromuro de aluminio, hidróxido de aluminio, nitrato de aluminio, formato de amonio, nitrato de amonio, citrato de calcio, cloruro de calcio hexahidrato, nitrato de calcio, fosfato de calcio, sacarato de calcio, cloruro crómico

hexahidrato, hidróxido de litio, acetato de magnesio, cloruro de manganeso dihidrato, nitrato de manganeso, acetato de potasio, bisulfato de potasio, formato de potasio, hidróxido de potasio, nitrito de potasio, fosfato de potasio, acetato de sodio, bisulfato de sodio, borato de sodio, formato de sodio, citrato de sodio, hidróxido de sodio, nitrato de sodio, persulfato de sodio, fosfato de sodio, propionato de sodio, tetraborato de sodio, tiosulfato de sodio, hidrofosfato de estroncio, acetato de zinc, cloruro de zinc, un eutéctico de Li_2CO_3 y Na_2CO_3 , y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones de la invención, dicho compuesto orgánico se selecciona del grupo que consiste en n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-eicosano, n-triacontano, n-tetracontano, n-pentacontano, cera de polietileno, cera de parafina, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, xilitol, D-sorbitol, eritritol, D-manitol, galactitol, trietilenglicol, PEG-400, PEG-600, PEG-1.000, PEG-3.000, PEG-6.000, PEG-10.000, glicerina, ácido D-láctico, palmitato de metilo, camfenilona, bromuro de docasilo, caprilona, fenol, heptadecanona, 1-ciclohexilooctadecano, 4-heptadecanona, p-toluidina, cianamida, eicosanato de metilo, 3-heptadecanona, 2-heptadecanona, ácido hidrocínámico, alcohol cetílico, 1-naftilamina, canfeno, o-nitroanilina, 9-heptadecanona, timol, behenato de metilo, difenilamina, p-diclorobenceno, oxolato, ácido hipofosfórico, dicloruro de o-xilileno, ácido cloroacético, nitronaftaleno, trimiristina, ácido heptaundecanoico, cera de abeja, ácido glicólico, azobenceno, ácido acrílico, ácido fenilacético, tiosinamina, bromocamfor, dureno, bencilamina, bromobenzoato de metilo, 1-naftol, ácido glutárico, dicloruro de p-xilileno, catecol, quinona, acetanilida, anhídrido succínico, ácido benzoico, estibeno, benzamida, ácido elaídico, ácido pentadecanoico, tristearina, ácido esteárico, acetamida, fumarato de metilo y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones de la invención, dichas microcápsulas comprenden (a) micropartículas de un material seleccionado del grupo que consiste en sales inorgánicas y compuestos orgánicos, y (b) un revestimiento de sol-gel dispuesto sobre una superficie externa de dichas micropartículas. En algunas realizaciones de la invención, dichas microcápsulas comprenden micropartículas de un material seleccionado del grupo que consiste en sales inorgánicas y compuestos orgánicos encapsulados dentro de un material seleccionado del grupo que consiste en óxidos metálico, nitruro de aluminio, nitruro de boro, grafeno, grafito expandido natural, y compuestos de grafeno-óxido metálico. En algunas realizaciones de la invención en las que las micropartículas están encapsuladas por un óxido metálico, dicho óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de bario, compuesto de dióxido de titanio-dióxido de silicio, dióxido de cerio, trióxido de hierro (III), óxido de aluminio (III), óxido de magnesio, dióxido de litio y cobalto, dióxido de litio y níquel, óxido de zinc, dióxido de zirconio, óxido de litio, óxido de titanio, óxido de litio aluminio y manganeso, óxido de litio níquel y manganeso, tetróxido de litio dimanganeso, óxido de indio y estaño, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, una superficie externa de dichas microcápsulas se somete a funcionalización. En algunas realizaciones preferidas de la invención, dicha superficie externa es silano funcionalizado. En algunas realizaciones preferidas de la invención, dichas microcápsulas comprenden un espacio vacío.

En algunas realizaciones de la invención, dichas micropartículas de caucho comprenden micropartículas de caucho reciclado.

En algunas realizaciones de la invención, dicho caucho se selecciona del grupo que consiste en caucho natural (NR), caucho nitrilo butadieno (NBR), caucho nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR), caucho nitrilo carboxilado (XNBR), caucho butilo (IIR), caucho clorobutilo (CIIR), caucho bromobutilo (BIIR), policloropreno (CR), caucho estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), tripolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho etileno-propileno (EPM), caucho poliuretano (PU), caucho acrílico (ACM), caucho de copolímero de etileno vinilacetato (EVM), caucho de silicona, y combinaciones de los anteriores.

En algunas realizaciones de la invención, dicho TPV se selecciona del grupo que consiste en TPV y precursores de TPV de los siguientes tipos de caucho: polipropileno/EPDM (ppEPDM), mezclas de termoplástico-silicona, vulcanizados termoplásticos basados en estireno, poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), estireno isopreno butadieno (SIBS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), y copolímero de estireno etileno butileno estireno (SEBS), polietileno/EPDM (peEPDM), polietileno/EPM (peEPM), poliuretano (PU), poliamida/caucho acrílico (paACM), polioxi metileno/caucho nitrilo (pomNBR), y caucho de elastómero de poliéster termoplástico/copolímero etileno-vinilacetato (tpc-etEVM), y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones de la invención, dicho TPV es ppEPDM.

En algunas realizaciones de la invención, dicho caucho es EPDM y dicho TPV es ppEPDM.

En algunas realizaciones de la invención, dicho agente reticulante se selecciona del grupo que consiste en azufre, donador de azufre, peróxidos, resinas fenólicas, aminas y acrilatos. En algunas realizaciones de la invención, dicho agente reticulante es un peróxido seleccionado del grupo que consiste en butil-4,4-di(terc-butilperoxi)valerato; di(terc-butil) peróxido; di(terc-butilperoxiisopropil)benceno; peróxido de dicumilo; y 2,5-dimetil-2,5-bis-(terc-butilperoxi)hexano.

En algunas realizaciones de la invención, la relación en peso de dicho caucho y el material seleccionado del grupo que consiste en vulcanizado termoplástico (TPV), termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico, y cualquier combinación de los mismos está entre

90:10 y 10:90. En algunas realizaciones preferidas de la invención, la relación en peso de dicho caucho y el material seleccionado del grupo que consiste en vulcanizado termoplástico (TPV), termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico, y cualquier combinación de los mismos entre 70:30 y 30:70.

- 5 En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor además comprende un coagente reticulante. En algunas realizaciones de la invención, dicho coagente reticulante se selecciona del grupo que consiste en acrilatos, triazinas, y 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno (DBU) con ácidos dibásicos saturados. En algunas realizaciones de la invención, en donde dicho coagente reticulante es trimetilol-propano-trimetilacrilato (TMPTMA).

- 10 En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor comprende además al menos un relleno. En algunas realizaciones de la invención, dicho relleno comprende una sustancia seleccionada del grupo que consiste en grafito expandido natural, grafito, negro de humo, sílice, mica, caolín, arcilla, polvo de carbón, lignina, talco, BaSO₄, CaCO₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, ZnO y MgO. En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor comprende entre 1 % y 70 % en peso de relleno.

- 15 En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor además comprende un material seleccionado del grupo que consiste en nitruro de aluminio, nitruro de boro, negro de humo, grafito, grafeno, grafito expandido natural, y compuestos de grafeno-óxido metálico. En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor comprende entre 1 % y 60 % en peso de negro de humo. En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor comprende entre 5 % y 35 % en peso de negro de humo.

En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor comprende además plastificante.

- 20 En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor comprende además al menos un material seleccionado de antiozonantes, materiales antienviejecimiento, y antidegradantes.

En algunas realizaciones de la invención, dicho material de cambio de fase tiene una temperatura de trabajo de entre 30 °C y 450 °C. En las realizaciones preferidas de la invención, dicho material de cambio de fase tiene una temperatura de trabajo de entre 60 °C y 260 °C.

- 25 En la presente memoria también se describe una célula 100 para un sistema de almacenamiento de energía térmica, en donde dicha célula comprende al menos una unidad de intercambio térmico 101 en contacto térmico con dicha célula; y material compuesto 102 que comprende material compuesto como se define en cualquiera de lo anterior localizado dentro de dicha célula y en contacto térmico con dicha unidad de intercambio térmico; y una matriz de caucho conductivo de calor 103 localizada dentro de dicha célula.

- 30 Es un objetivo adicional de la invención proporcionar un método para producir un material compuesto para el almacenamiento de energía térmica, en donde dicho método comprende: preparar una matriz que comprende un material elastomérico, comprendiendo dicha preparación mezclar caucho y al menos un material seleccionado del grupo que consiste en TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho y cualquier combinación de los mismos; añadir al menos un agente reticulante; formar gránulos ("pellets") de un material de cambio de fase (PCM) microparticulado, en donde dicho PCM microparticulado opcionalmente comprende al menos una sal inorgánica o al menos un compuesto orgánico; revestir dichas micropartículas con un polímero de poliimida, formando de ese modo micropartículas revestidas con poliimida; obtener un precursor sol-gel de dióxido de silicio; mezclar dicho precursor sol-gel de dióxido de silicio con 3-aminopropiltriethoxisilano, formando de ese modo un precursor de silicato; colocar dichas micropartículas revestidas con poliimida en dicho precursor de silicato; calentar dicho precursor de silicato; añadir etanol y ácido clorhídrico a dicho precursor de silicato; hidrolizar dicho precursor de silicato; neutralizar dicho precursor de silicato; encapsular dichas micropartículas revestidas con poliimida con dicho precursor de dióxido de silicio sol-gel; y dispersar las micropartículas encapsuladas de un material de cambio de fase (PCM) dentro de dicha matriz. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de dispersión comprende dispersar homogéneamente.

- 45 En algunas realizaciones de la invención, dicho precursor de dióxido de silicio se selecciona del grupo que consiste en ortosilicato de tetraetilo y ortosilicato de tetraetilo que contiene grafeno. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de hidrolización se realiza durante entre 5 y 10 minutos.

En algunas realizaciones preferidas de la invención, dicha etapa de formación de gránulos a partir de micropartículas comprende formar gránulos a partir de un PCM microparticulado.

- 50 En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de formación de gránulos de micropartículas comprende formar gránulos a partir de un PCM microparticulado que comprende al menos una sal inorgánica. En algunas realizaciones particularmente preferidas de la invención, dicha sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en bromuro de aluminio, hidróxido de aluminio, nitrato de aluminio, formato de amonio, nitrato de amonio, citrato de calcio, cloruro de calcio hexahidrato, nitrato de calcio, fosfato de calcio, sacarato de calcio, cloruro crómico hexahidrato, hidróxido de litio, acetato de magnesio, cloruro de manganeso dihidrato, nitrato de manganeso, acetato de potasio, bisulfato de potasio, formato de potasio, hidróxido de potasio, nitrito de potasio, fosfato de potasio, acetato de sodio, bisulfato de sodio, borato de sodio, formato de sodio, citrato de sodio, hidróxido de sodio, nitrato de sodio, persulfato de sodio, fosfato de sodio, propionato de sodio, tetraborato de sodio, tiosulfato de sodio,

hidrofosfato de estroncio, acetato de zinc, cloruro de zinc, un eutéctico de Li_2CO_3 y Na_2CO_3 , y cualquier combinación de los mismos.

5 En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de formación de gránulos de micropartículas comprende la formación de gránulos a partir de un PCM microparticulado que comprende al menos un compuesto orgánico. En algunas realizaciones particularmente preferidas de la invención, dicho compuesto orgánico se selecciona del grupo que consiste en n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-eicosano, n-triacontano, n-tetracontano, n-pentacontano, cera de polietileno, cera de parafina, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, xilitol, D-sorbitol, eritritol, D-manitol, galactitol, trietilenglicol, PEG-400, PEG-600, PEG-1.000, PEG-3.000, PEG-6.000, PEG-10.000, glicerina, ácido D-láctico, palmitato de metilo, camfenilona, bromuro de docasilo, caprilona, fenol, heptadecanona, 1-ciclohexilooctadecano, 4-heptadecanona, p-toluidina, cianamida, eicosanato de metilo, 3-heptadecanona, 2-heptadecanona, ácido hidrocinámico, alcohol cetílico, 1-naftilamina, canfeno, o-nitroanilina, 9-heptadecanona, timol, behenato de metilo, difenilamina, p-diclorobenceno, oxolato, ácido hipofosfórico, dicloruro de o-xilileno, ácido cloroacético, nitronaftaleno, trimiristina, ácido heptaundecanoico, cera de abeja, ácido glicólico, azobenceno, ácido acrílico, ácido fenilacético, tiosinamina, bromocamfor, durenol, bencilamina, bromobenzoato de metilo, 1-naftol, ácido glutárico, dicloruro de p-xilileno, catecol, quinona, acetanilida, anhídrido succínico, ácido benzoico, estibeno, benzamida, ácido eláidico, ácido pentadecanoico, tristearina, ácido esteárico, acetamida, fumarato de metilo y cualquier combinación de los mismos.

20 En algunas realizaciones de la invención, dicho caucho se selecciona del grupo que consiste en caucho natural (NR), caucho nitrilo butadieno (NBR), caucho nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR), caucho nitrilo carboxilado (XNBR), caucho butilo (IIR), caucho clorobutilo (CIIR), caucho bromobutilo (BIIR), policloropreno (CR), caucho estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), tripolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de silicona, caucho etileno-propileno (EPM), caucho poliuretano (PU), caucho acrílico (ACM), caucho de copolímero de etileno vinilacetato (EVM), y cualquier combinación de los anteriores, y dicho TPV se selecciona del grupo que consiste en TPV y precursores de TPV de los siguientes tipos de caucho: ppEPDM, mezclas de termoplástico-silicona, vulcanizados termoplásticos basados en estireno SBS, SEBS, SIBS, ABS, PU, peEPDM, peEPM, paACM, pomNBR, y tpc-etEVM.

30 En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de mezcla tiene lugar dentro de al menos un aparato seleccionado del grupo que consiste en mezcladores, extrusoras, y molinos. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de mezcla comprende mezclar a una temperatura de funcionamiento por encima del punto de fusión de dicho TPV. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de mezcla comprende mezclar a una temperatura de funcionamiento de entre 150 y 270 °C. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de mezcla comprende mezclar hasta que se observa un esfuerzo constante.

35 En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de mezcla comprende una etapa de mezcla de caucho y material seleccionado del grupo que consiste en TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico, y cualquier combinación de los mismos en una relación en peso (caucho:otras sustancias) de entre 90:10 y 10:90. En algunas realizaciones preferidas de la invención, dicha etapa de mezcla comprende una etapa de mezcla de caucho y material seleccionado del grupo que consiste en TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, y cualquier combinación de los mismos en una relación en peso (caucho:otras sustancias) de entre 70:30 y 30:70.

40 En una realización, dicha etapa de adición de al menos un agente reticulante comprende añadir al menos un agente reticulante seleccionado del grupo que consiste en azufre, donador de azufre, peróxidos, y aminas. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de adición de al menos un agente reticulante comprende añadir al menos un peróxido seleccionado del grupo que consiste en butil-4,4-di(terc-butilperoxi)valerato; di(terc-butil) peróxido; di(terc-butilperoxiisopropil)benceno; peróxido de dicumilo; y 2,5-dimetil-2,5-bis-(terc-butilperoxi)hexano.

45 En una realización, dicha etapa de mezcla tiene lugar en un mezclador interno, y comprendiendo además una etapa de recomposición en un molino de dos rodillos, teniendo lugar dicha etapa de adición del agente reticulante al menos parcialmente durante la realización de dicha etapa de recomposición.

50 En una realización, el método además comprende una etapa de adición de negro de humo. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de adición de negro de humo comprende añadir entre 1 % y 60 % en peso de negro de humo. En otras realizaciones de la invención, dicha etapa de adición de negro de humo comprende añadir entre 5 % y 35 % en peso de negro de humo.

55 En una realización, dicha etapa de mezcla comprende mezclar dicho caucho y dicho material seleccionado del grupo que consiste en TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, y cualquier combinación de los mismos dentro de un mezclador interno, dicha etapa de adición de negro de humo comprende añadir negro de humo a dicho mezclador interno, y dicha etapa de adición de al menos un agente reticulante comprende añadir agente reticulante a la mezcla después de que se ha separado de dicho mezclador.

En una realización, el método comprende además una etapa de adición de un coagente reticulante durante o después de dicha etapa de mezcla. En una realización, dicho coagente reticulante comprende TMPTMA.

- 5 En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de mezcla comprende mezclar dicho caucho y dicho material seleccionado del grupo que consiste en TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho y cualquier combinación de los mismos dentro un mezclador interno, dicha etapa de adición de al menos un agente reticulante comprende añadir el agente reticulante a la mezcla después de que se ha separado de dicho mezclador, y dicha etapa de adición de al menos un coagente reticulante comprende añadir el agente reticulante a la mezcla durante la mezcla o después de que se ha separado de dicho mezclador.
- 10 En una realización, el método comprende además una etapa de composición de dicho caucho y dicho TPV en un molino, teniendo lugar dicha etapa de composición después de dicha etapa de mezcla. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de composición tiene lugar antes de dicha etapa de adición de al menos un agente reticulante. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de adición de al menos un agente reticulante tiene lugar al menos parcialmente mientras está teniendo lugar dicha etapa de composición.
- 15 En una realización, el método comprende además una etapa de depósito de la mezcla producida en dicha etapa de mezcla sobre una base de tejido mientras se introduce a través de una calandria, produciendo de ese modo un rollo continuo de material.
- En una realización, el método comprende además una etapa de depósito de la mezcla producida en dicha etapa de mezcla en una extrusora.
- 20 En una realización, el método comprende además una etapa de extrusión de la mezcla producida en dicha etapa de mezcla, produciendo de ese modo un material de perfil extruido continuo.
- En una realización, el método comprende además una etapa de depósito de la mezcla producida en dicha etapa de mezcla en un aparato de moldeado por compresión.
- En una realización, el método comprende además una etapa de moldeado por compresión de la mezcla producida en dicha etapa de mezcla, produciendo de ese modo un producto moldeado.
- 25 En una realización, el método comprende además una etapa de moldeado por inyección de la mezcla producida en dicha etapa de mezcla, produciendo de ese modo un producto moldeado.
- En una realización, el método comprende además una etapa de depósito de la mezcla producida en dicha etapa de mezcla en un aparato de moldeado por inyección.
- 30 En una realización, el método comprende además disolver la mezcla producida en dicha etapa de mezcla en un disolvente; y producir un rollo continuo de material por un método elegido del grupo que consiste en: sumergir un tejido en la solución producida en dicha etapa de disolución; y, revestir por extensión un tejido con la solución producida en dicha etapa de disolución.
- En una realización, el método comprende además una etapa de introducción del material producido en dicha etapa de adición de un agente reticulante en un aparato seleccionado del grupo que consiste en autoclaves, hornos y máquinas para vulcanización continua, y en donde además dicha etapa de activación de dicho agente reticulante se da al menos parcialmente dentro de dicho aparato.
- 35 En una realización, el método comprende además una etapa de introducción del material producido en dicha etapa de adición de un agente reticulante en un aparato seleccionado del grupo que consiste en prensa por calor, extrusora, aparato de moldeado por compresión, y aparato de moldeado por inyección, y en donde además dicha etapa de activación de dicho agente reticulante se da al menos parcialmente dentro de dicho aparato.
- 40 En una realización, el método además comprende una etapa de adición de relleno. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de adición de relleno inorgánico comprende una etapa de adición de un relleno que comprende al menos una sustancia seleccionada del grupo que consiste en grafito expandido natural, grafito, negro de humo, sílice, mica, caolín, arcilla, polvo de carbón, lignina, talco, BaSO₄, CaCO₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, ZnO y MgO, teniendo lugar dicha etapa de adición de relleno inorgánico antes de o básicamente simultáneamente con dicha etapa de adición de al menos un agente reticulante.
- 45 En una realización, dicha etapa de mezcla comprende mezclar a una temperatura de funcionamiento por encima del punto de fusión de dicho TPV o polímero termoplástico.
- En una realización, dicha etapa de mezcla comprende mezclar a una temperatura de funcionamiento de entre 90 y 300 °C.
- 50 En una realización, dicha etapa de mezcla de dicha mezcla comprende una etapa de mezcla de dicha mezcla hasta que se observa un esfuerzo constante.
- En una realización, el método comprende además una etapa de adición de plastificante.

En una realización, el método comprende además una etapa de introducción de dicha mezcla en un molino que sigue dicha etapa de mezcla. En algunas realizaciones de la invención, dicha etapa de adición de un agente reticulante se da posteriormente a dicha etapa de introducción de dicha mezcla en un molino.

5 En una realización, dicha etapa de mezcla comprende mezclar todos los componentes de dicho precursor de compuesto excepto para dicho agente reticulante dentro de un aparato seleccionado del grupo que consiste en extrusoras y mezcladores.

En una realización, el método comprende etapas de producción de un precursor a un material elastomérico por el método definido en cualquiera de lo anterior, y activando dicho agente reticulante.

10 En una realización, dicha etapa de mezcla comprende mezclar 60 partes en peso de EPDM con 40 partes en peso de ppEPDM a una temperatura de funcionamiento de mezclador de entre 170 y 220 °C; dicha etapa de adición de un agente reticulante comprende añadir 5,3 partes en peso de 40 % de butil 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato en polvo sobre carbonato de calcio y sílice; y, comprendiendo además las etapas, realizadas antes de dicha etapa de adición de un agente reticulante, de adición de 1,2 partes en peso de cera de polietileno; adición de 0,6 partes en peso de ZnO; adición de 1,2 partes en peso de MgO; adición de 12,0 partes en peso de negro de humo; y adición de 3,5 partes en peso de TMPTMA. En algunas realizaciones, puede ser preferible usar un sistema de vulcanización de azufre en lugar del sistema de vulcanización de peróxido.

La presente invención también proporciona un sistema para almacenar y/o liberar energía térmica, comprendiendo el sistema: una unidad de intercambio térmico, una matriz de caucho conductivo y el material compuesto de la invención, en donde la unidad de intercambio térmico está en contacto térmico con dicho material compuesto.

20 La presente invención también proporciona un método para almacenar energía térmica, comprendiendo el método suministrar energía térmica desde un ambiente térmico al material compuesto de la invención, realizando de ese modo una transición de fase de dicho TPV, micropartículas de TPV y/o termoplástico de dicho termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico curado y/o termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico no curado desde un estado sólido a un estado fundido, y almacenar la energía térmica.

25 La presente invención también proporciona un método para liberar energía térmica, en donde dicho método comprende absorber energía térmica por un ambiente frío de la composición de la invención, liberando de ese modo energía térmica almacenada desde el TPV fundido, micropartículas de TPV y/o termoplástico de dicho termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico curado y/o termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico no curado, y realizando una transición de fase desde un estado fundido a sólido.

La presente invención también proporciona el uso del material compuesto de la invención para almacenar energía térmica.

Breve descripción de los dibujos

35 A continuación, se describirá la invención con referencia a los dibujos, en donde:

la Figura 1 presenta una ilustración esquemática de la estructura microscópica de un material compuesto según la presente invención;

la Figura 2 presenta ilustraciones esquemáticas de usos del precursor descrito en la presente memoria en las aplicaciones de materiales de cambio de fase;

40 la Figura 3 presenta los resultados de los análisis TGA de muestras de elastómeros preparados a partir de un precursor según una realización de la invención descrita en la presente memoria;

la Figura 4 presenta los resultados de un análisis DSC de una muestra de un elastómero preparado a partir de un precursor según una realización de la invención descrita en la presente memoria;

45 la Figura 5 presenta los resultados de los análisis DSC de componentes individuales de las composiciones descritas en la presente memoria;

la Figura 6 presenta los resultados de un análisis DSC de una realización del precursor descrito en la presente memoria;

la Figura 7 presenta los resultados de los análisis DSC de un número de composiciones que contienen grafito expandido natural para su uso como materiales de almacenamiento de energía térmica; y

50 la Figura 8 presenta los resultados de un análisis TGA de una composición de caucho típica conocida en la técnica que contiene un relleno de sílice.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En la siguiente descripción, se describirán diversos aspectos de la invención. Con el propósito de explicación, se exponen detalles específicos para proporcionar un completo entendimiento de la invención. Será evidente para los expertos en la técnica que hay otras realizaciones de la invención que difieren en los detalles sin afectar a su naturaleza esencial. Por lo tanto, la invención no está limitada por lo que se ilustra en las figuras y se describe en la memoria y los ejemplos, sino solamente por lo indicado en las reivindicaciones adjuntas.

5

La presente invención proporciona un material compuesto para almacenar energía térmica, en donde dicho material compuesto comprende una matriz que comprende un material elastomérico, comprendiendo dicho material elastomérico hecho de un precursor: caucho; un material incorporado en dicho caucho, comprendiendo dicho material un vulcanizado termoplástico (TPV), micropartículas de TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico curado, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico no curado, o cualquier combinación de los mismos, y, al menos un agente reticulante, en donde dicho material compuesto comprende además al menos un tipo de material de cambio de fase (PCM) microparticulado encapsulado dispersado dentro de dicho material elastomérico.

10

15

Como se usa en la presente memoria, el término “reticulación” se refiere a cualquier proceso que une las cadenas de un polímero unas con otras. Como se usa el término en la presente memoria “vulcanización” de caucho es por tanto un ejemplo de “reticulación”.

Como se usa en la presente memoria, con referencia a los compuestos inorgánicos, el término “metal” se considera que incluye semimetales tales como, pero sin limitación, silicio.

20

Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que una combinación de caucho y TPV/termoplástico que incorpora micropartículas de caucho/termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico (curado o no curado) proporciona el producto de elastómero final con propiedades físicas tales como propiedades de rigidez, elasticidad y reológicas que son superiores o bien a las del caucho o TPV solo. Además, el precursor combina las propiedades plásticas deseables del TPV con la capacidad del caucho para tolerar rellenos tales como negro de humo. En algunas realizaciones, el precursor está libre de plastificantes u otros aditivos que pueden lixiviarse durante el uso, causar formación de burbujas en la lámina de elastómero, etc.

25

Además de ser capaz de tolerar los rellenos tales negro de humo, los materiales de elastómero pueden también tolerar una dispersión de partículas a microescala y/o microcápsulas de materiales de cambio de fase. El compuesto resultante tiene una capacidad térmica significativamente mayor (generalmente 2,5-5,1 kJ kg⁻¹ K⁻¹) que cauchos normales y elastómeros (generalmente aproximadamente 2 kJ kg⁻¹ K⁻¹) y, por lo tanto, es adecuado para usos incluyendo como un material de almacenamiento de energía térmica.

30

Producción del elastómero

Los inventores han encontrado que las propiedades de un amplio rango de cauchos se pueden modificar de manera beneficiosa por inclusión de vulcanizados termoplásticos (TPV) y/o termoplásticos en los que se han incorporado micropartículas de caucho (el cual puede ser caucho reciclado). Ejemplos no limitantes de caucho útil para la presente invención incluyen caucho natural (NR), caucho nitrilo butadieno (NBR), caucho nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR), caucho nitrilo carboxilado (XNBR), caucho butilo (IIR), caucho clorobutilo (CIIR), caucho bromobutilo (BIIR), policloropreno (CR), caucho estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), tripolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho etileno-propileno (EPM), caucho de silicona, caucho poliuretano (PU), caucho acrílico (ACM), caucho de copolímero de etileno vinilacetato (EVM), y mezclas de los mismos.

35

40

Ejemplos no limitantes de TPV que se han encontrado útiles para modificar las propiedades del caucho incluyen mezclas de polipropileno-EPDM (ppEPDM), mezclas de silicona-termoplástico tales como TPSiV™ (Dow) comercialmente disponible, y TPV basados en estireno tales como MULTIFLEX® (Dow) comercialmente disponible, poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), estireno isopreno butadieno (SIBS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), polietileno/EPDM (peEPDM), polietileno/EPM (peEPM), poliuretano (PU), poliamida/caucho acrílico (paACM), polioximetileno/caucho nitrilo (pomNBR), y caucho de elastómero de poliéster termoplástico/copolímero de etileno-vinilacetato (tpc-etEVM).

45

Las formulaciones de caucho/TPV significativamente han reducido la hinchazón y el lixiviado relativo a las formulaciones basadas en uno u otro de los materiales. Además, las propiedades físicas del producto final se pueden controlar por el nivel de reticulación, el cual se puede controlar por la cantidad de agente reticulante añadido o las condiciones de reticulación.

50

Por tanto, está dentro del alcance de la invención proporcionar un precursor para dicha composición de elastómero. En algunas realizaciones de la invención el precursor comprende caucho reticulable, al menos un TPV, y al menos un agente reticulante. En las realizaciones preferidas de la invención, el caucho y el TPV se eligen de los materiales anteriormente dados. En las realizaciones preferidas, la relación en peso del caucho y el TPV está entre 90:10 y 10:90. En realizaciones más preferidas, la relación en peso del caucho y el TPV está entre 70:30 y 30:70. La dureza por durómetro del elastómero depende entre otros de la relación caucho:TPV; por tanto, la relación específica usada

55

en una muestra dada del precursor dependerá de las propiedades deseadas del producto de elastómero final. Por tanto, las propiedades del producto de elastómero derivado del precursor de la presente invención se pueden afinar para ajustarse a las necesidades de la aplicación particular (véase el Ejemplo 5 de más adelante).

5 El agente reticulante puede ser cualquier agente apropiado conocido en la técnica. Ejemplos no limitantes de agentes reticulantes adecuados incluyen azufre, donador de azufre, peróxidos, resinas fenólicas, aminas y acrilatos.

El coagente reticulante puede ser cualquier agente apropiado conocido en la técnica. Ejemplos no limitantes de agentes reticulantes donadores de azufre incluyen ditiocarbamatos, tiuramos, tiazoles, guanidinas y sulfenamidas.

10 Sin embargo, en las realizaciones más preferidas de la invención se usan agentes reticulantes de azufre, ya que estos materiales pueden reaccionar con los dobles enlaces carbono-carbono y, por tanto, producir una mayor densidad de curado y mejor deformación permanente por compresión ("compression set"). Además, algunos agentes de peróxido producen menos olor durante la reticulación que los agentes reticulantes de azufre. Ejemplos no limitantes de agentes reticulantes de peróxido que se han encontrado útiles en la presente invención incluyen butil-4,4-di(terc-butilperoxi)valerato; di(terc-butil) peróxido; di(terc-butilperoxiisopropil)benceno; peróxido de dicumilo; 2,5-dimetil-2,5-bis-(terc-butilperoxi)hexano. Ejemplos no limitantes de coagentes reticulantes que se pueden utilizar con peróxidos incluyen BMI-MP, EDMA, 1,2-BR, DATP, DVB, TAC, TAIC y TAP. El agente reticulante se puede soportar sobre gránulos de material inerte tal como sílice. Puesto que las propiedades físicas del producto de elastómero final depende del nivel de reticulación, la cantidad de agente reticulante añadido al precursor dependerá de la aplicación específica. En realizaciones típicas, la cantidad de agente reticulante está en el orden de 5 % en peso en relación con el peso total de caucho y TPV.

20 El producto elastomérico final producido por curado del precursor no necesita ser completamente reticulado. Por tanto, en algunas realizaciones de la invención, el producto elastomérico final básicamente se somete a reticulación completamente, mientras que en otros, solamente se somete parcialmente a reticulación.

25 En algunas realizaciones de la invención, el precursor también comprende un coagente reticulante para curar el azufre. El coagente reticulante puede ser cualquiera de dicho agente conocido en la técnica. En algunas realizaciones de la invención, el coagente reticulante comprende ácido esteárico, óxido de zinc y donador de azufre.

30 En algunas realizaciones de la invención, el precursor también comprende un coagente reticulante. El coagente reticulante puede ser cualquiera de dicho agente conocido en la técnica. En algunas realizaciones de la invención, el coagente reticulante comprende acrilato, una triazina, o 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno (DBU) con ácidos dibásicos saturados. En las realizaciones preferidas de la invención, se usan coagentes reticulantes de acrilato. Un ejemplo no limitante de un coagente reticulante adecuado es trimetilol-propano-trimetilacrilato (TMPTMA).

35 En algunas realizaciones de la invención, el precursor también comprende un relleno. En algunas realizaciones, el precursor comprende entre 1 % y 70 % en peso de relleno. El relleno puede ser cualquier material apropiado conocido en la técnica. Ejemplos no limitantes de rellenos que se pueden usar con el precursor de la presente invención incluyen grafito expandido natural, grafito, negro de humo, sílice, mica, caolín, arcilla, polvo de carbón, lignina, talco, BaSO₄, CaCO₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, ZnO y MgO.

En algunas realizaciones de la invención, el precursor además contiene grafito expandido natural. Generalmente, en aquellas realizaciones en las que se incluye el grafito expandido natural, el precursor comprende entre 1 % y 60 % de grafito expandido natural en peso. En las realizaciones preferidas en las que se incluye grafito expandido natural, el precursor comprende entre 5 % y 35 % de grafito expandido natural en peso.

40 En las realizaciones preferidas de la invención, el peso total de aditivos distintos del caucho y el TPV no supera el peso total del caucho y el TPV. Los inventores han encontrado que la adición de cantidades en exceso de aditivos conduce a excesiva dureza de compuesto e inaceptablemente baja elasticidad y alargamiento.

45 En algunas realizaciones, el precursor contiene un plastificante. Se puede usar cualquier plastificante conocido en la técnica que sea apropiado para su uso con caucho y TPV y que sea compatible con el(los) caucho(s) y TPV usado(s).

50 En otras realizaciones, el precursor está libre de plastificantes tales como aceite mineral. De hecho, los inventores han encontrado que para algunas aplicaciones, tales aditivos pueden realmente reducir la calidad del precursor o el producto de elastómero final, ya que tienden a ir a la superficie. También pueden dar compuestos que pueden hincharse o perder material y pueden exudarse durante el almacenamiento a largo plazo. En muchas aplicaciones, el precursor se une a una película de poliéster, a un tejido, o a un metal. La exudación del plastificante puede reducir la adhesión entre la capa de caucho y la capa de soporte causando desunión durante el uso. Además, los plastificantes pueden reducir la eficacia de la termoplaticidad residual de la composición.

55 También se describe una composición de elastómero, producida a partir del precursor por reticulación. En algunas realizaciones, el TPV se somete a reticulación o bien internamente o con las cadenas de polímero del caucho. La reticulación se puede llevar a cabo por cualquier método conocido en la técnica. En las realizaciones preferidas, la reticulación se inicia o bien por calentamiento o por irradiación con luz UV.

Los elastómeros también se pueden producir como un revestimiento sobre un rollo continuo de tejido. En algunas realizaciones, la mezcla de precursor se mezcla sobre una base de tejido mientras se introduce a través de una calandria. En otras realizaciones, la mezcla se disuelve en un disolvente adecuado. Entonces, se puede producir un rollo continuo de material a partir de la solución por métodos bien conocidos en la técnica tales como revestimiento por extensión o sumergiendo el tejido en la solución.

También se describe un método para producir un precursor para un material de elastómero. El método comprende (a) mezclar caucho y al menos un material seleccionado del grupo que consiste en TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho y cualquier combinación de los mismos; y (b) añadir al menos un agente reticulante. En algunas realizaciones del método, también comprende una etapa de adición de un coagente reticulante. En algunas realizaciones del método, también comprende una o más etapas de adición de componentes adicionales tales como negro de humo, grafito expandido natural, polímeros, o rellenos inorgánicos tales como sílice, mica, caolín, arcilla, polvo de carbón, lignina, talco, BaSO₄, CaCO₃, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, ZnO o MgO.

En algunas realizaciones del método, la mezcla se realiza en un aparato tal como un mezclador interno o una extrusora. En las realizaciones preferidas, la temperatura de funcionamiento del aparato está por encima del punto de fusión del componente termoplástico (temperaturas de funcionamiento típicas son 90-300 °C). En las realizaciones preferidas la mezcla continúa al menos hasta que se obtiene una mezcla homogénea. En algunas realizaciones de la invención, la mezcla continúa hasta que se obtiene una lectura de esfuerzo constante en el mezclador.

En algunas realizaciones, el método incluye etapas adicionales de introducción del material extraído del mezclador en un molino, preferiblemente un molino de dos rodillos, y moler el material. En las realizaciones preferidas, la adición de agente reticulante (y coagente reticulante en aquellas realizaciones que incluyen esta etapa) se da concomitante con la introducción del material en el molino.

También se describe un método para producir un material elastomérico que comprenda caucho en el que se ha incorporado un TPV. El método comprende preparar un precursor según cualquiera de las realizaciones anteriormente descritas, y someter a reticulación el caucho reticulable. La reticulación se puede iniciar por cualquier método conocido en la técnica. Ejemplos no limitantes incluyen calentamiento e irradiación con luz UV. En algunas realizaciones, el método además comprende una etapa de reticulación del TPV, o bien internamente o con el caucho.

También se describe una composición de elastómero que comprende caucho y TPV que es el producto del método anteriormente descrito. Las propiedades de la composición de elastómero (dureza, elasticidad, etc.) se puede afinar mediante la elección apropiada de la relación caucho:TPV y la cantidad y el tipo de agente reticulante en el precursor, y el alcance de la reticulación en el propio elastómero.

Materiales de almacenamiento de energía térmica

La presente invención describe el uso de las composiciones de elastómero discutidas en detalle anteriormente como la base de los materiales de almacenamiento de energía térmica. En algunas realizaciones, el propio elastómero se usa como un material de almacenamiento de energía térmica. La capacidad térmica es lo suficientemente alta que puede transferir calor sin someterse a un cambio de fase. Estos materiales se pueden usar a temperaturas de 350 °C, significativamente mayores que los elastómeros conocidos en la técnica. En las realizaciones más preferidas, los elastómeros contienen micropartículas de un material tal como negro de humo, grafito, grafeno, grafito expandido natural, nitruro de boro, o nitruro de aluminio.

En otras realizaciones, el elastómero sirve como una matriz en la que se dispersa un material de cambio de fase (por ejemplo, una sal metálica encapsulada). En las realizaciones preferidas, se dispersan micropartículas de uno o más materiales de cambio de fase (homogéneamente en las realizaciones más preferidas) dentro de la matriz de elastómero. Debido a que se puede seleccionar el material de cambio de fase por el usuario, los intervalos de temperatura disponibles se pueden fijar por selección de un material de cambio de fase con las propiedades térmicas deseadas. Al ajustar la temperatura de fusión/cristalización del compuesto, se puede obtener un amplio intervalo de temperatura útil con los mismos componentes químicos. Los compuestos de la presente invención también tienen la ventaja de ser susceptibles a histéresis mínima, permitiendo el manejo de la expansión de volumen del material de cambio de fase (PCM).

Un ejemplo no limitante de un sistema de sal que se puede usar como un PCT es el sistema binario LiOH/KOH. Este sistema tiene un número de características beneficiosas. Se puede adaptar para una amplia diversidad de intervalos de temperatura. Por ejemplo, se puede usar una mezcla con 46,5 % de LiOH (p/p) para almacenar energía a 314 °C, aunque se preferiría una mezcla con 78,92 % de LiOH (p/p) sobre el intervalo de temperatura de 314-450 °C. Además, este sistema de sal tiene una muy alta densidad de energía. Por ejemplo, el calor latente de una mezcla que comprende 46,5 % de LiOH es de 535 kJ/kg, mientras que el cambio de entalpía de fusión de una mezcla que comprende 78,92 % de LiOH es de 1.100 kJ/kg. El alto calor latente del sistema permite un descenso en el tamaño del sistema con una reducción consecuente en los costes de construcción. Además, tiene una expansión de volumen relativamente máxima de menos del 9 %, mientras que retiene la capacidad de transferencia de calor

altamente aumentada. Este sistema muestra histéresis insignificante. Por consiguiente, los sistemas de almacenamiento resultantes no requieren diferentes condiciones de funcionamiento para cargar y descargar. Además, el sistema parece ser estable (no degradación de las propiedades de almacenamiento de energía con el tiempo).

- 5 Los elastómeros tienen un módulo relativamente alto de elasticidad y una resistencia a la comprensión que asegura la estabilidad dimensional de la estructura cuando se dispersa una sal dentro de los mismos y se somete a esfuerzo mecánico que da como resultado la fusión de la sal (expansión de volumen). Estos materiales también tienen una porosidad altamente interconectada, permitiendo el fácil relleno de los poros.

- 10 El almacenamiento de energía térmica de bajo coste es esencial para que la energía solar llegue a ser viable en grandes capacidades. Lo siguiente son características importantes de un buen sistema de almacenamiento térmico: alta densidad energética, buena transferencia de calor, un medio de almacenamiento mecánicamente y químicamente estable, y pérdidas térmicas mínimas. Los PCM crean una oportunidad para almacenar grandes cantidades de energía térmica en una pequeña cantidad de material, reduciendo así de manera significativa los costes. Así, se describe un material de almacenamiento de energía térmica, el cual comprende micropartículas de materiales de cambio de fase de sal inorgánica (en las realizaciones preferidas, formadas en microgránulos) dispersadas dentro de la matriz de elastómero. En las realizaciones preferidas, los gránulos están encapsulados en un óxido metálico.

- 15 En algunas realizaciones de la invención, los gránulos de sal microencapsulados de cambio de fase son superficies funcionalizadas a través de funcionalización con hexano y silano. En algunas realizaciones de la invención, el gránulo de sal microencapsulado de cambio de fase incluye un espacio vacío, dejando el espacio adicional del material de cambio de fase durante la fusión. En las realizaciones preferidas de la invención, el espacio vacío es opcionalmente de entre aproximadamente 15 a aproximadamente 35 % del volumen del gránulo microencapsulado, y se puede evacuar opcionalmente del aire ambiente. Debido a los PCM fundidos durante la absorción de calor, un polímero de alta temperatura, tal como una poliimida estable a temperaturas de por encima de 500 °C, se reviste sobre la superficie exterior del gránulo de sal microencapsulado de cambio de fase. En algunas variaciones, el revestimiento de poliimida también incluye un aditivo, tal como un níquel, carburo de silicio, o carbono. Un encapsulante de óxido metálico o compuesto de grafeno-óxido metálico se dispone sobre el exterior del revestimiento de poliimida. Los encapsulantes de óxido metálico incluyen dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de bario, compuesto de dióxido de titanio-dióxido de silicio, dióxido de cerio, trióxido de hierro (III), óxido de aluminio (III), óxido de magnesio, dióxido de litio y cobalto, dióxido de litio y níquel, óxido de zinc, dióxido de zirconio, litio, óxido de titanio, óxido de litio aluminio y manganeso, óxido de litio níquel y manganeso, tetróxido de litio y dimanganeso, óxido de indio y estaño, o combinaciones de los mismos. El encapsulante opcionalmente incluye grafeno en el óxido metálico como un compuesto. El grafeno es una lámina gruesa de un átomo de átomos de carbono unidos a sp^2 en un entramado de cristal tipo panel, el cual es un centro de atención actual de la ciencia de materiales y la investigación de la física de material condensado (Wu, et al., Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano energy*. 2012(1); 107-131, el cual se incorpora en la presente memoria como referencia). Con la adición de pentágonos se puede envolver dentro de un fullereno esférico. Como consecuencia de su estructura cristalina, algunas cuasipartículas de baja energía en el material cumplen una relación de dispersión lineal. El grafeno tiene la movilidad de electrones más rápida de aproximadamente $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ o $106 \Omega \text{ cm}$, una alta movilidad de la carga independiente de temperatura, y superior conductividad térmica de $5.000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- 20 Los microgránulos ("micropellet") de sal de cambio de fase se pueden formar por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, por granulación húmeda, por briquetado, o mediante el uso de una prensa de fuerza o un granulador. Los fluidos típicos para la granulación húmeda incluyen agua, etanol e isopropanol o bien solos o en combinación. En el método de prensa por fuerza, el cual es similar al proceso de briquetado, el polvo seco se prensa entre troqueles para producir gránulos de la forma y el tamaño requeridos. Alternativamente, el método de briquetado se puede usar para formar el gránulo. Este método es particularmente preferido para PCM higroscópicos debido a que no requieren ligantes. Ejemplos no limitantes de formas formadas incluyen cilíndricas, esféricas y oblongas.

- 25 El espacio vacío, en aquellos gránulos que incluyen uno, se puede formar en el gránulo de sal de cambio de fase antes del revestimiento de poliimida por cualquier método conocido en la técnica tal como perforación, briquetado, o fundición a presión del gránulo con un espacio vacío. Cuando se forma un espacio vacío, el espacio vacío se puede evacuar del aire ambiente, o la presión en el espacio vacío se puede reducir insertando un alambre de metal dentro del gránulo de sal de cambio de fase durante la fabricación del gránulo, calentando el gránulo de sal de cambio de fase, retirando el alambre de metal del gránulo de sal de cambio de fase, dejando que los gases calentados se escapen del espacio vacío, y aplicando el revestimiento de poliimida al gránulo de sal de cambio de fase para sellar el espacio vacío.

- 30 La funcionalización del gránulo de sal microencapsulado de cambio de fase se puede realizar por cualquier método conocido en la técnica. En las realizaciones preferidas, se alcanza poniendo en remojo el gránulo de sal microencapsulado de cambio de fase en una solución de hexano y silano durante 24 horas antes de aplicar el revestimiento de poliimida al gránulo de sal microencapsulado de cambio de fase.

En las realizaciones preferidas de la invención, el exterior del microgránulo de sal de cambio de fase se reviste de un polímero de alta temperatura tal como poliimida. En algunas realizaciones, la poliimida se mezcla con N-metil-2-pirrolidinona y un plastificante en disolvente orgánico y se aplica en una capa fina sobre el microgránulo de sal de cambio de fase por revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización o cepillado. En algunas realizaciones, la poliimida incluye aditivos, tales como níquel, carburo de silicio, o carbono. Posteriormente al revestimiento, la poliimida se somete a curado, por ejemplo, a hasta 250 °C durante 2 horas.

En las realizaciones preferidas de la invención, el exterior del revestimiento de poliimida, a continuación, se encapsula con un óxido metálico o un compuesto de grafeno-óxido metálico. Encapsulantes de óxido metálico ilustrativos incluyen dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de bario, compuesto de dióxido de titanio-dióxido de silicio, dióxido de cerio, óxido de hierro (III), óxido de aluminio (III), óxido de magnesio, dióxido de litio y cobalto, dióxido de litio y níquel, óxido de zinc, dióxido de zirconio, litio, óxido de titanio, óxido de litio aluminio y manganeso, óxido de litio níquel y manganeso, tetróxido de litio y dimanganeso, óxido de indio y estaño, o combinaciones de los mismos. En algunas variaciones, un precursor de óxido metálico, tal como un precursor de dióxido de silicio sol-gel tal como ortosilicato de tetraetilo u ortosilicato de tetraetilo que contiene grafeno, se obtiene y se mezcla con 3-aminopropiltriethoxisilano para formar un precursor de silicato, y los gránulos de sal de cambio de fase de revestimiento de poliimida se colocan dentro del precursor de silicato. El precursor de silicato se calienta, se añade etanol y ácido clorhídrico al precursor de silicato, el precursor de silicato se neutraliza con hidróxido de sodio, y el precursor de dióxido de silicio sol-gel se encapsula sobre el gránulo de sal de cambio de fase revestido con poliimida. El revestimiento de óxido metálico se somete opcionalmente a curado a diversas temperaturas que oscilan hasta 250 °C, tal como 250 °C a una tasa de 4 °C/minuto durante dos horas, formando de ese modo una cubierta de SiO₂ sobre el gránulo a través de autoensamblaje, hidrólisis, y oxidación química simultánea a diversas temperaturas.

A continuación, se hace referencia a la Figura 1, la cual muestra un diagrama esquemático (no a escala) de la estructura de una realización no limitante de un material compuesto según la presente invención. El compuesto comprende un caucho conductor de calor o matriz de caucho-cerámica 10. En las realizaciones preferidas, el PCM termoplástico 20 está incorporado dentro de esta matriz. En las realizaciones más preferidas, las micropartículas 30 (por ejemplo, de caucho o caucho-cerámica) se incorporan en el PCM 20, por ejemplo, por encapsulación. En las realizaciones preferidas, el compuesto también incluye espacios vacíos 40 para el intercambio de calor.

A continuación, se hace referencia a la Figura 2A, la cual presenta un diagrama esquemático del uso y la función de un PCM en dicho sistema. Los sistemas de almacenamiento de energía solar de “baja temperatura” usan materiales tales como agua o parafina para almacenar energía térmica solar. Estos sistemas son relativamente económicos, pero de muy baja eficacia, y se usan en su mayoría en sistemas de agua caliente y aire acondicionado. Los sistemas de “alta temperatura” tienen mayor eficacia energética, y se pueden usar para la producción de electricidad y vapor, pero tienden a ser más complicados y caros. Los materiales descritos en la presente memoria proporcionan una solución eficaz y económica en la región de temperatura intermedia (aproximadamente 120 °C-280 °C).

A continuación, se hace referencia a la Figura 2B, la cual presenta una ilustración esquemática de un sistema de PCM 100 que usa los materiales de la actual descripción. El sistema de almacenamiento de energía ilustrado en la figura está compuesto de elementos de intercambio de calor que están encerrados en una matriz de PCM. La forma en la que el material se empaqueta minimiza el efecto del “problema de Stefan” (el problema de la transferencia de calor en un sistema que se somete a una transición de fase). Una célula de PCM típica, tal como la mostrada en la ilustración, comprende cuatro elementos estructurales básicos: unidades de intercambio de calor (por ejemplo, tuberías) 101, para transferir energía desde la célula a los ambientes; micropartículas tipo caucho 104 localizadas dentro de la célula; una matriz 102 de material termoplástico de la presente invención; y una matriz tipo caucho 103. La química de la matriz 103 se puede ajustar a la temperatura de trabajo objetivo.

El material termoplástico 102 se somete a un cambio de fase (almacenamiento o liberación de calor latente) durante el proceso de consumo o liberación de energía. Los otros elementos estructurales del sistema no se mueven; por tanto, el ciclo de calentamiento/enfriamiento no cambia el tamaño o la forma de la célula 100. La matriz tipo caucho 103 no se somete a una transferencia de fase, y su única contribución al almacenamiento o liberación de energía es por calor sensible (lo opuesto a la contribución del calor latente de PCM 102). Este diseño optimiza la transferencia de calor en el sistema.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos presentan realizaciones típicas del precursor descrito en la presente memoria y de los métodos para su preparación. Los ejemplos se presentan para ilustrar la preparación, las propiedades, y los usos de las composiciones descritas en la presente memoria, y no son de ninguna manera para tomarlos como limitantes del alcance de la invención reivindicada. En las tablas dadas en los ejemplos, los números representan las cantidades relativas en peso de los componentes de la composición. En la medida en que alguno de los ejemplos no se refiera al material compuesto para almacenar energía térmica, como se reivindica, son ejemplos comparativos.

Ejemplo 1

Se combinaron 60 partes en peso de caucho EPDM (Royalene 525 grado) con 40 partes en peso de ppEPDM (Forprene, obtenido de So.f.ter SPA) en un mezclador Banbury que funciona entre 190 y 200 °C. Durante la mezcla, se añadieron los siguientes ingredientes: polietileno AC6 (1,2 partes en peso); ZnO (0,6 partes en peso); negro de humo (12,0 partes en peso); y MgO (1,2 partes en peso).

- 5 La mezcla entera se mezcló hasta que el mezclador proporcionó una lectura de esfuerzo constante (aproximadamente 5 minutos de mezcla adicional). La mezcla resultante se separó del mezclador como una masa homogénea. A continuación, la masa se sometió a masticación en un molino de dos rodillos "Vals" junto con 3,5 partes en peso de TMPTMA70 y 5,3 partes en peso de agente reticulante de peróxido (Trigonox 17-40B Butil 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato o Luperox DC40 peróxido de dicumilo). La masticación continuó hasta que se formó el material en una lámina. La viscosidad de Mooney de la mezcla era de 142,2 a 100 °C.

Ejemplo 2

Se produjo una composición elastomérica a partir del precursor formado en el Ejemplo 1. La lámina separada del molino se introdujo en una extrusora a una temperatura apropiada a un molde y, a continuación, se introdujo en un autoclave o prensa a 150 °C.

- 15 Ejemplo 3

Las composiciones elastoméricas se produjeron por reticulación de precursores producidos según la presente invención. Las composiciones se colocaron durante 40 min en una prensa neumática a 165 °C y 0,81 MPa (8 atm) de presión, y se midió la fuerza de tensión. La fuerza de tensión de las composiciones de la presente invención estaban generalmente en el intervalo de 13,7-15,7 MPa (140-160 kg cm⁻²). Las fuerzas de tensión de una composición que contiene todos los componentes de la presente invención excepto para TPV y de EPDM se midieron y se encontraron que eran de aproximadamente 11 MPa (112-115 kg cm⁻²). Los resultados de este experimento demuestran que las presentes composiciones tienen fuerzas de tensión superiores a las de los componentes de los cuales se producen.

Ejemplo 4

- 25 Se realizaron mediciones calorimétricas de las composiciones elastoméricas producidas por reticulación de precursores producidos según la presente invención. Las composiciones de los precursores se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Número de muestra	
	B2-1	B2-3
EPDM	100 g	100 g
ppEPDM	70 g	40,18 g
negro de humo	20 g	11,48 g
Polietileno AC6	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g
TMPTMA70	6 g	6 g
agente reticulante (TRIGONOX 17-40B)	9 g	9 g

Propiedad	Número de muestra	
	B2-1	B2-3
Viscosidad de Mooney, 100 °C	142,2	100,1
Viscosidad de Mooney, 100 °C	62,0	44,0

- 30 A continuación, se hace referencia a la Figura 3, la cual muestra los resultados de los análisis termogravimétricos (TGA) de cuatro muestras de elastómeros producidos por reticulación de los precursores enumerados en la Tabla 1. La descomposición transcurre en dos etapas; la descomposición a temperatura inferior (pico derivado a aproximadamente 450 °C) indica la descomposición del componente caucho/TPV, mientras que la descomposición a temperatura superior (pico derivado a 550-600 °C) indica la descomposición del componente negro de humo. Es

digno de atención que después de que la descomposición es completa, solamente queda aproximadamente 3 % del peso original. Este resultado es lo contrario a las composiciones de caucho típicas, en las cuales aproximadamente el 30 % del material original queda después de la descomposición.

- 5 A continuación, se hace referencia a la Figura 4, la cual muestra un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra "B2-1" de un elastómero hecho por reticulación de los precursores enumerados en la Tabla 1. Los resultados de DSC demuestran que, a diferencia de las composiciones de caucho típicas conocidas en la técnica, los elastómeros producidos a partir del precursor descrito en la presente memoria muestran un punto de fusión definido único.

Ejemplo 5

- 10 Como se ha descrito anteriormente, las propiedades físicas del precursor de la presente invención se pueden afinar por la elección apropiada de las cantidades relativas de los componentes, particularmente el caucho y el TPV. Se preparó una serie de composiciones, y se midió la dureza Shore A de las composiciones en una prensa neumática a 165 °C (40 min, 0,81 MPa (8 atm)) y a 220 °C (20 min, 0,405 MPa (4 atm)). Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	Número de muestra						
	B3'	B3-1	B3-2	B2'	B2-1	B2-2	B2-3
EPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
ppEPDM	50,1 g	70 g	60,06	50,1 g	70 g	60,06 g	40,18 g
Negro de humo	14,31 g	20 g	17,16 g	14,31 g	20 g	17,16 g	11,48 g
Polietileno AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
TMPTMA70	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g	6 g
agente reticulante (TRIGONOX 17-40B)	-	-	-	9 g	9 g	9 g	9 g
agente reticulante (LUPEROX DC40)	9 g	9 g	9 g	-	-	-	-

Propiedad	Número de muestra						
	B3'	B3-1	B3-2	B2'	B2-1	B2-2	B2-3
Dureza Shore A vulc. a 165 °C	70,6	75,1	72,7	72,2	75,2	74,7	70,6
Dureza Shore A vulc. a 220 °C	66,6	71,9	67,4	69,7	71,9	71,0	68,5

15 Ejemplo 6

- Se realizaron análisis calorimétricos de una serie de composiciones en las que cada composición era carente de al menos un componente de las composiciones de la presente invención. A continuación, se hace referencia a la Figura 5A, la cual presenta un análisis DSC de ppEPDM; y la Figura 5B, la cual presenta un análisis DSC de una composición que comprende EPDM y un agente reticulante, pero no TPV. Como se puede ver por comparación de los resultados de DSC mostrados en la Figura 5 con aquellos mostrados en la Figura 4, el comportamiento térmico a baja temperatura de las composiciones de la actual invención es comparable con el del caucho (o caucho que contiene rellenos similares), mientras que el comportamiento a alta temperatura es comparable con el del TPV. Además, las composiciones de la presente invención no muestran una fusión externamente visible a alta temperatura. Es decir, las propiedades físicas mejoradas no llegan al costo de algún cambio visible en las propiedades térmicas.
- 20
- 25

Ejemplo 7

Se investigaron los efectos de cambiar el tipo y la cantidad de relleno sobre las propiedades de la composición. Las propiedades físicas relevantes de algunas composiciones ilustrativas se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Componente	Número de muestra				
	MN10-5	MN10-1	MN10-2	MNC1-1	MNC1-2
EPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
ppEPDM	100 g	100 g	100 g	70 g	70 g
Negro de humo		20 g	40 g		
Sílice					20 g
Polietileno AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
TMPTMA70	4,6 g	6 g	6 g	6 g	6 g
agente reticulante (TRIGONOX 17-40B)	7 g	9 g	9 g	9 g	9 g

Propiedad	Número de muestra				
	MN10-5	MN10-1	MN10-2	MNC1-1	MNC1-2
Dureza Shore A vulc. a 165 °C	67,7	81,3	89,2	63,4	70,5
Fuerza de tensión Mpa LONG.	8,93	14,12	18,37	6,15	11,32
Alargamiento a rotura (%)	221,0	128,0	52,0	200,0	313,0
Abrasión TABER (mg)	0,006	0,018	0,039	0,039	0,080

5 Como se puede ver a partir de los resultados resumidos en la tabla, tanto el negro de humo como el sílice mejoran las propiedades físicas del material. Sin embargo, cuando se usa sílice como relleno, el precursor tiene una resistencia inferior a la abrasión en comparación con un precursor que es idéntico excepto por el uso del negro de humo como relleno. Además, la superficie del caucho es más rugosa cuando se usa sílice como relleno. El uso de TPV como relleno mejora tanto la rugosidad de la superficie durante la ablación como la resistencia a la abrasión.

Ejemplo 8

Se investigaron los efectos de la adición de diferentes cantidades de negro de humo sobre las propiedades físicas de la composición resultante. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

10

Tabla 4

Componente	Número de muestra				
	MN10-1	MN10-2	MN10-3	MN10-4	MN10-5
EPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
ppEPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
Negro de humo	20 g	40 g	30 g	35 g	0 g
Polietileno AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g

ES 2 761 626 T3

TMPTMA70	6 g	6 g	4,6 g	4,6 g	4,6 g
agente reticulante (TRIGONOX 17-40B)	9 g	9 g	7 g	7 g	7 g
Propiedad	Número de muestra				
	MN10-1	MN10-2	MN10-3	MN10-4	MN10-5
Dureza Shore A vulc. a 165 °C	81,3	89,2	81,6	83,6	67,7
Fuerza de tensión Mpa LONG.	14,12	18,37	14,71	13,18	8,93
Alargamiento a rotura (%)	128,0	52,0	131,0	99,2	221,0
Abrasión TABER (mg)	0,018	0,039	0,012	0,011	0,006
Resistencia Ω	>400	82	200	100	>40G

Como se esperaba, la adición de negro de humo conductivo a la matriz EPDM-TV baja la resistencia eléctrica. Mientras que la adición de negro de humo también incrementa la fuerza y la dureza del precursor, también reduce el alargamiento a rotura del caucho.

Ejemplo 9

- 5 Se investigó el efecto de cambiar el EPDM usado en el precursor. Los resultados típicos se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Componente		Número de muestra					
		MN10-4	MN11-01	MN12-01	MN13-01	MN14-01	MN19-01
EPDM	ROYALENE 525	100 g					100 g
	VISTALON 404		100 g				
	VISTALON 706			100 g			
	KEP 110				100 g		
	KEPA 1130					100 g	
	ppEPDM	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	
	Negro de humo	35 g	35 g	35 g	35 g	35 g	35 g
	Polietileno AC6	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
	ZnO	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g	1 g
	MgO	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
	TMPTMA70	4,66 g	4,66 g	4,66 g	4,66 g	4,66 g	4,66 g
Agente reticulante (TRIGONOX 17-40B)	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g	
Propiedad		Número de muestra					
		MN10-4	MN11-01	MN12-01	MN13-01	MN14-01	MN19-01
Dureza Shore A vulc. a 165 °C		83,6	82,9	81,6	84,8	88,7	85,7
Fuerza de tensión Mpa LONG.		13,18	6,43	5,45	4,44	8,10	15,16

ES 2 761 626 T3

Alargamiento a rotura (%)	99,2	35,7	86,0	21,5	21,3	114,2
Abrasión TABER (mg)	0,011	0,008	0,021	0,004	0,043	0,013
Resistencia Ω	100	370	274	415	6.000	45

Insertar polipropileno (pp), el cual se encuentra en el TPV, en una matriz EPDM no produce ninguna reducción en las propiedades del caucho, e incluso mejora alguna de las características. La introducción de polipropileno en una matriz de EPM no produce una mejora similar. La presencia de MAH produce incluso menos propiedades deseables.

- 5 Como se puede ver a partir de los resultados, el aditivo TPV mejora las propiedades del caucho EPDM sin ningún otro aditivo. También proporciona propiedades mejoradas cuando se trabaja con el precursor en una máquina de grabado por láser. Añadir TPV a EPM y a EPM injertado con MAH debería mejorar las propiedades físicas y también la durabilidad del caucho a altas temperaturas.

Ejemplo 10

- 10 El efecto sobre las propiedades físicas de una matriz de EPDM o EPM en la cual se investigó un TPV basado en ppEPDM (muestras M01-1, M02-1, y M05-1) o un TPV basado en silicona que consiste en partículas de caucho de silicona completamente curadas dispersadas en una fase de caucho de silicona termoplástica continua (muestras M06-1, M07-1 y M10-1). Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

Componente		Número de muestra					
		M01-1	M02-1	M05-1	M06-1	M07-1	M10-1
EPDM	ROYALENE 525	100 g			100 g		
	VISTALON 404		100 g			100 g	
	KEPA 1130			100 g			100 g
	ppEPDM	100 g	100 g	100 g			
	TPSiV-PDMS-TPV				100 g	100 g	100 g
	TMPTMA70	4,66 g	4,66 g	4,66 g	4,66 g	4,66 g	4,66 g
	agente reticulante (TRIGONOX 17-40B)	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g

Propiedad		Número de muestra					
		M01-1	M02-1	M05-1	M06-1	M07-1	M10-1
Dureza Shore A vulc. a 165 °C		68,1	66,4	77,3	62,6	51,9	70,0
Fuerza de tensión Mpa LONG.		10,41	3,18	4,28	7,23	3,77	6,97
Alargamiento a rotura (%)		238,0	38,7	23,7	280,0	424,0	198,3

- 15 A continuación, se hace referencia a la Figura 6, la cual presenta las curvas de DSC para la composición M05-1. Las medidas de DSC se realizaron para las otras composiciones enumeradas en la Tabla 5 y no muestran ninguna diferencia cualitativa.

Los resultados resumidos en la tabla e ilustrados en la curva de DSC adjunta demuestran que es posible producir compuestos de estos materiales, y que estos compuestos también tienen propiedades físicas útiles.

Ejemplo 11

- 20 Un número de realizaciones de la invención descritas en la presente memoria son adecuadas para su uso como PCM. Las composiciones típicas de estas realizaciones están presentes en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7

Componente	Número de muestra			
	PCM 2-1	PCM 2-6	PCM 2-7	PCM 2-10

ES 2 761 626 T3

EPDM	ROYALENE 525			100	100
	KEPA 1130	100	100		
	polietileno de alta densidad	100	200	100	200
	negro de humo	55	55	55	55
	polietileno AC6	2	2	2	2
	ZnO	1	1	1	1
	MgO	2	2	2	2
	TMPTMA 70 %	4,66	4,66	4,66	4,66
	agente reticulante (TRIGONOX 17-40)	7	7	7	7

Tabla 8

Componente	Número de muestra						
	PCM 1-2	PCM 1-3	PCM 1-4	PCM 1-7	PCM 1-8	PCM 1-9	PCM 1-10
poliacrilato (ACM)	100	100	100	100	100	100	100
Zeon-Zeotherm® TPV (ACM)	100		100	50	200	100	200
Nilón 6 poliamida		100	100	50	100	200	200
CB N550	55	55	55	55	55	55	55
antioxidante (NAUGARD 445)	2	2	2	2	2	2	2
ácido esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Lubricante polioxietileno octadecil éter fosfato (Vanfre VAM)	1	1	1	1	1	1	1
Octadecil amina destilada (ARMEEN 18D)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
VULCOFAC ACT 55	2	2	2	2	2	2	2
ácido 1-(6-aminohexil)carbámico	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
polietileno AC6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
plastificante (RHENOSIN W 759)	10	10	10	10	10	10	10

Ejemplo 12

Se prepararon composiciones adecuadas adicionales para su uso como PCM. Las composiciones típicas de estas realizaciones se dan en las Tabla 9, 10 y 11.

5

Tabla 9

Componente	Número de muestra		
	PCM-26-1	PCM-26-2	PCM-26-3
SBR	100,29 g	100,29 g	100,29 g
polvo trozo de neumático 0-0,5	55,71 g	55,71 g	55,71 g
EUROPRENE SOL TH2315	29,71 g	29,71 g	29,71 g
HDPE ERACLENE PF92	100, 28 g	100, 28 g	100, 28 g

ES 2 761 626 T3

Negro de humo N550	60,00 g	0,00 g	30,00 g
Grafito expandido natural	0,00 g	60,00 g	30,00 g
Ácido esteárico	2,00 g	2,00 g	2,00 g
Escamas de Struktol MS 40	7,00 g	7,00 g	7,00 g
ZnO	3,00 g	3,00 g	3,00 g
Antioxidante 2246	2,00 g	2,00 g	2,00 g
MBT	0,20 g	0,20 g	0,20 g
CBS RH80	1,50 g	1,50 g	1,50 g
S80	2,25 g	2,25 g	2,25 g
Propiedad	Número de muestra		
	PCM-26-1	PCM-26-2	PCM-26-3
Dureza Shore A vulc. a 160 °C	89,9	88,3	89,1
Fuerza de tensión Mpa LONG	9,57	7,45	8,78
Alargamiento a rotura (%)	161,0	206,0	181,3
Densidad	1,02	1,02	1,01

Tabla 10

Componente	Número de muestra		
	PCM-25A-1	PCM-25A-2	PCM-25A-3
HY TEMP AR212XP (ELAST POLIACRILATO ACM)	100,00 g	100,00 g	100,00 g
ZEOTHERM 100-60B ACM-TPV	66,70 g	66,70 g	66,70 g
ESTAMIDA 6E NAT (PA6)	133,30 g	133,30 g	133,30 g
Negro de humo N550	60,00 g	0,00 g	30,00 g
Grafito expandido natural	0,00 g	60,00 g	30,00 g
Ácido esteárico	1,75 g	1,75 g	1,75 g
OFALUB SEO	1,00 g	1,00 g	1,00 g
ARMEEN 18D	0,50 g	0,50 g	0,50 g
antioxidante LUWOMAX CDPA	2,00 g	2,00 g	2,00 g
INTERCURE N°1	1,20 g	1,20 g	1,20 g
Polietil AC6	0,60 g	0,60 g	0,60 g
LINCOL 9	10,0 g	10,0 g	10,0 g
ALCANPOUDRE DBU 70	3,00 g	3,00 g	3,00 g
Propiedad	Número de muestra		
	PCM-25A-1	PCM-25A-2	PCM-25A-3
Dureza Shore A vulc. a 160 °C	88,4	85,1	88,3
Fuerza de tensión Mpa LONG	4,73	3,70	6,03

ES 2 761 626 T3

Alargamiento a rotura (%)	7,8	8,0	8,0
Densidad	1,19	1,12	1,18

Tabla 11

Componente	Número de muestra		
	PCM-NT-02-220	TS-1.3.1	EDGEPERT3
EPDM-Nordel 4725	100,00 g	100,00 g	0,00 g
polvo de trozo de neumático 0-0,5	44,50 g	0,00 g	0,00 g
EPDM-Royaledge 5040	0,00 g	0,00 g	100,00 g
SEBS	22,20 g	0,00 g	0,00 g
HDPE	111,30 g	200,00 g	50,00 g
μ-partículas HDPE	0,00 g	0,00 g	50,00 g
PP-EPDM	0,00 g	100,00 g	0,00 g
EPDM-Royalene 525	0,00 g	70,00 g	0,00 g
ENGAGE	0,00 g	0,00 g	10,00 g
EVA-SCORENE	0,00 g	0,00 g	50,00 g
HI WAX110P	0,00 g	102,00 g	50,00 g
Grafito	0,00 g	0,00 g	7,00 g
Grafito expandido natural	0,00 g	51,00 g	21,00 g
Ácido esteárico	1,00 g	1,70 g	1,00 g
Printex X2	0,00 g	0,00 g	28,00 g
ZnO	5,00 g	8,50 g	5,00 g
TMTD RH70	3,00 g	5,10 g	3,00 g
ZDBC RH80	4,00 g	6,80 g	4,00 g
S80	3,00 g	5,10 g	3,00 g

Propiedad	Número de muestra		
	PCM-NT-02-220	TS-1.3.1	EDGEPERT3
Dureza Shore A vulc. a 160 °C		82,7	97,0
Fuerza de tensión Mpa LONG	10,69	5,93	0,87
Alargamiento a rotura (%)	499,0	350,0	104,0
Entalpía 40-150 °C J/g	327,00	320,00	322,00

A continuación, se hace referencia a las Figuras 7A-7D, las cuales presentan las curvas de DSC para las diversas composiciones. No se encuentra evidencia de la fusión del material compuesto de la matriz 10. Sin embargo, el PCM 20 termoplástico se somete a un cambio de fase y se da la fusión. La absorción de calor y la liberación se detectan cuando el PCM 20 termoplástico se calienta o se enfría y se dan los cambios de fase. Estos resultados demuestran que la incorporación de micropartículas termoplásticas produce una fase termoplástica para el PCM 20 termoplástico incluso cuando el material de matriz 10 más amplio no se somete a un cambio de fase, de modo que se evidencia la liberación térmica tras el cambio de fase del PCM termoplástico incluso aunque se mantenga la forma y la estructura de la matriz. El material compuesto de la matriz 10, por lo tanto, es adecuado para su uso como material de almacenamiento de energía térmica.

Ejemplo 13

Con el propósito de comparación, se preparó una composición de caucho que carecía de TPV, similar a las conocidas en la técnica. La composición consistía en 100 partes de EPDM, 30 partes de plastificante, 12 partes de negro de humo, 32 partes de sílice, 6 partes de silano, 6 partes de ZnO, 1 parte de ácido esteárico, 10 partes de agente reticulante de peróxido, y 1,5 partes de TAC. A continuación, se hace referencia a la Figura 8, la cual presenta los resultados de un análisis TGA de esta composición. El TGA se realizó bajo las mismas condiciones que se usaron en el análisis TGA mostrado en la Figura 3. Como se puede ver en la figura, más del 20 % del peso inicial queda después de la conclusión desarrollo de TGA, al contrario que las composiciones de la presente invención, en las cuales básicamente no queda ningún material inicialmente presente. También, a diferencia de las composiciones de la presente invención, no hay pico derivado afilado sencillo correspondiente a la oxidación del negro de humo contenido dentro de la composición.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto para almacenar energía térmica, en donde dicho material compuesto comprende una matriz que comprende un material elastomérico, comprendiendo dicho material elastomérico hecho de un precursor:
 - 5 caucho; un material incorporado dentro de dicho caucho, comprendiendo dicho material un vulcanizado termoplástico (TPV), micropartículas de TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico curado, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico no curado, o cualquier combinación de los mismos, y
 - 10 al menos un agente reticulante; en donde dicho material compuesto comprende además al menos un tipo de material de cambio de fase (PCM) microparticulado encapsulado dispersado dentro de dicho material elastomérico.
2. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicho PCM microparticulado comprende una sal inorgánica o un compuesto orgánico, o
 - 15 en donde dicho PCM microparticulado comprende micropartículas encapsuladas en microcápsulas.
3. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicha matriz comprende un compuesto de caucho-TPV/termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de caucho, o micropartículas de caucho-cerámica, o en donde dicha matriz comprende un compuesto de caucho-termoplástico en el que se han incorporado micropartículas de caucho, micropartículas de caucho-cerámica, micropartículas de
 - 20 termoplástico curado-cerámica, o micropartículas de termoplástico curado.
4. El material compuesto para almacenar la energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicha matriz está en una forma de un panel, espuma, o bloque con túneles interiores, que tienen una estructura tridimensional que permite el libre paso de gases y/o líquidos.
5. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde una superficie
 - 25 externa de dichas microcápsulas se somete a funcionalización o dichas micropartículas comprenden un espacio vacío.
6. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 5, en donde dicha superficie externa es silano funcionalizado.
7. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicho caucho se
 - 30 selecciona del grupo que consiste en caucho natural (NR), caucho nitrilo butadieno (NBR), caucho nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR), caucho nitrilo carboxilado (XNBR), caucho butilo (IIR), caucho clorobutilo (CIIR), caucho bromobutilo (BIIR), policloropreno (CR), caucho estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), tripolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho etileno-propileno (EPM), caucho poliuretano (PU), caucho acrílico (ACM), caucho de copolímero de etileno vinilacetato (EVM), caucho de silicona, y cualquier combinación de los anteriores.
8. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicho TPV se
 - 35 selecciona del grupo que consiste en TPV y precursores de TPV de los siguientes tipos de caucho: polipropileno/EPDM (ppEPDM), mezclas de termoplástico-silicona, vulcanizados termoplásticos basados en estireno, poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), estireno isopreno butadieno (SIBS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), y copolímero de estireno etileno butileno estireno (SEBS), polietileno/EPDM (peEPDM), polietileno/EPM (peEPM), poliuretano (PU), poliamida/caucho acrílico (paACM), polioximetileno/caucho nitrilo (pomNBR), y caucho de elastómero de poliéster termoplástico/copolímero de etileno-vinilacetato (tpc-etEVM), y cualquier combinación de los mismos.
9. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicho agente
 - 40 reticulante se selecciona del grupo que consiste en azufre, peróxidos, resinas fenólicas, aminas y acrilatos.
10. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicho precursor
 - 45 comprende además al menos un material seleccionado del grupo que consiste en negro de humo, grafito, grafeno, grafito expandido natural, nitruro de aluminio, y nitruro de boro.
11. El material compuesto para almacenar energía térmica según la reivindicación 1, en donde dicho material
 - 50 de cambio de fase (PCM) tiene una temperatura de trabajo de entre 30 °C y 450 °C.
12. Un método para producir un material compuesto para el almacenamiento de energía térmica, en donde
 - 55 dicho método comprende: preparar una matriz que comprende un material elastomérico, comprendiendo dicha preparación: mezclar caucho y al menos un material seleccionado del grupo que consiste en TPV, termoplástico que incorpora micropartículas de caucho y cualquier combinación de los mismos; añadir al menos un agente reticulante;

- formar gránulos a partir de un material de cambio de fase (PCM) microparticulado, en donde dicho PCM microparticulado comprende opcionalmente al menos una sal inorgánica o al menos un compuesto orgánico; revestir dichas micropartículas con un polímero de poliimida, formando de ese modo micropartículas revestidas con poliimida;
- 5 obtener un precursor sol-gel de dióxido de silicio;
mezclar dicho precursor sol-gel de dióxido de silicio con 3-aminopropiltriétoxissilano, formando de ese modo un precursor de silicato;
colocar dichas micropartículas revestidas con poliimida en dicho precursor de silicato;
- 10 calentar dicho precursor de silicato;
añadir etanol y ácido clorhídrico a dicho precursor de silicato;
hidrolizar dicho precursor de silicato;
neutralizar dicho precursor de silicato;
encapsular dichas micropartículas revestidas con poliimida con precursor de dióxido de silicio sol-gel; y dispersar dichas micropartículas revestidas con poliimida encapsuladas dentro de dicha matriz.
- 15 13. Un sistema para almacenar y/o liberar energía térmica, comprendiendo el sistema:
una unidad de intercambio de calor,
una matriz de caucho conductiva y
el material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-11,
en donde la unidad de intercambio de calor está en contacto térmico con dicho material compuesto.
- 20 14. Un método para almacenar energía térmica, comprendiendo el método:
suministrar energía térmica a partir de un ambiente térmico al material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, realizando de ese modo una transición de fase de dicho TPV, micropartículas de TPV y/o termoplástico de dicho termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico curado y/o termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico no curado desde un sólido a un estado fundido, y almacenamiento de la energía térmica.
- 25 15. Un método de liberación de energía térmica, en donde dicho método comprende:
absorber energía térmica por un ambiente frío a partir del compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, liberando de ese modo la energía térmica almacenada a partir de TPV fundido, micropartículas de TPV y/o termoplástico de dicho termoplástico que incorpora micropartículas de caucho, termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico curado y/o termoplástico que incorpora micropartículas de termoplástico no curado, y
realizar una transición de fase desde un estado fundido a sólido.
- 30 16. Uso del material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 para almacenar energía térmica.

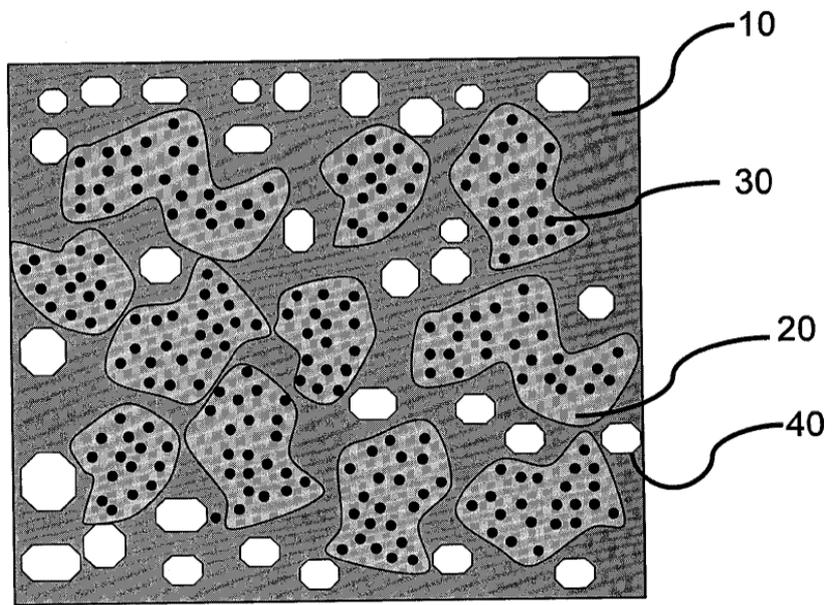


FIG. 1

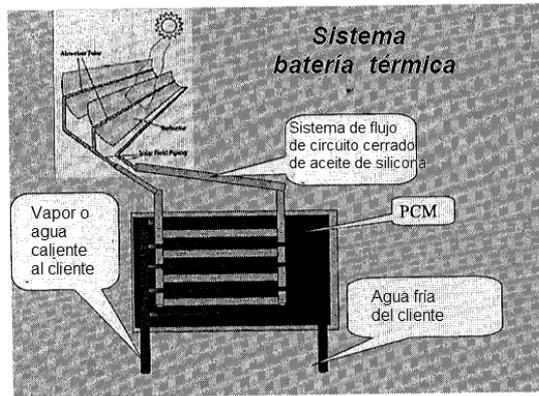


FIG. 2A

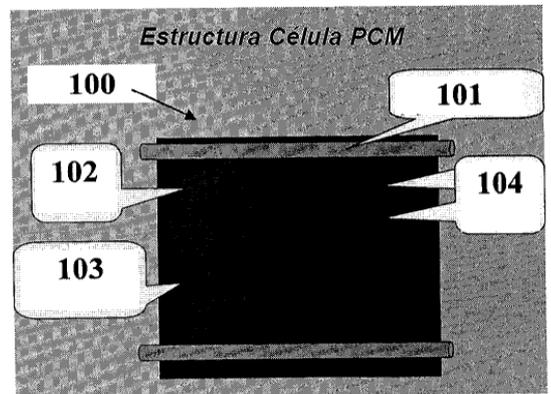
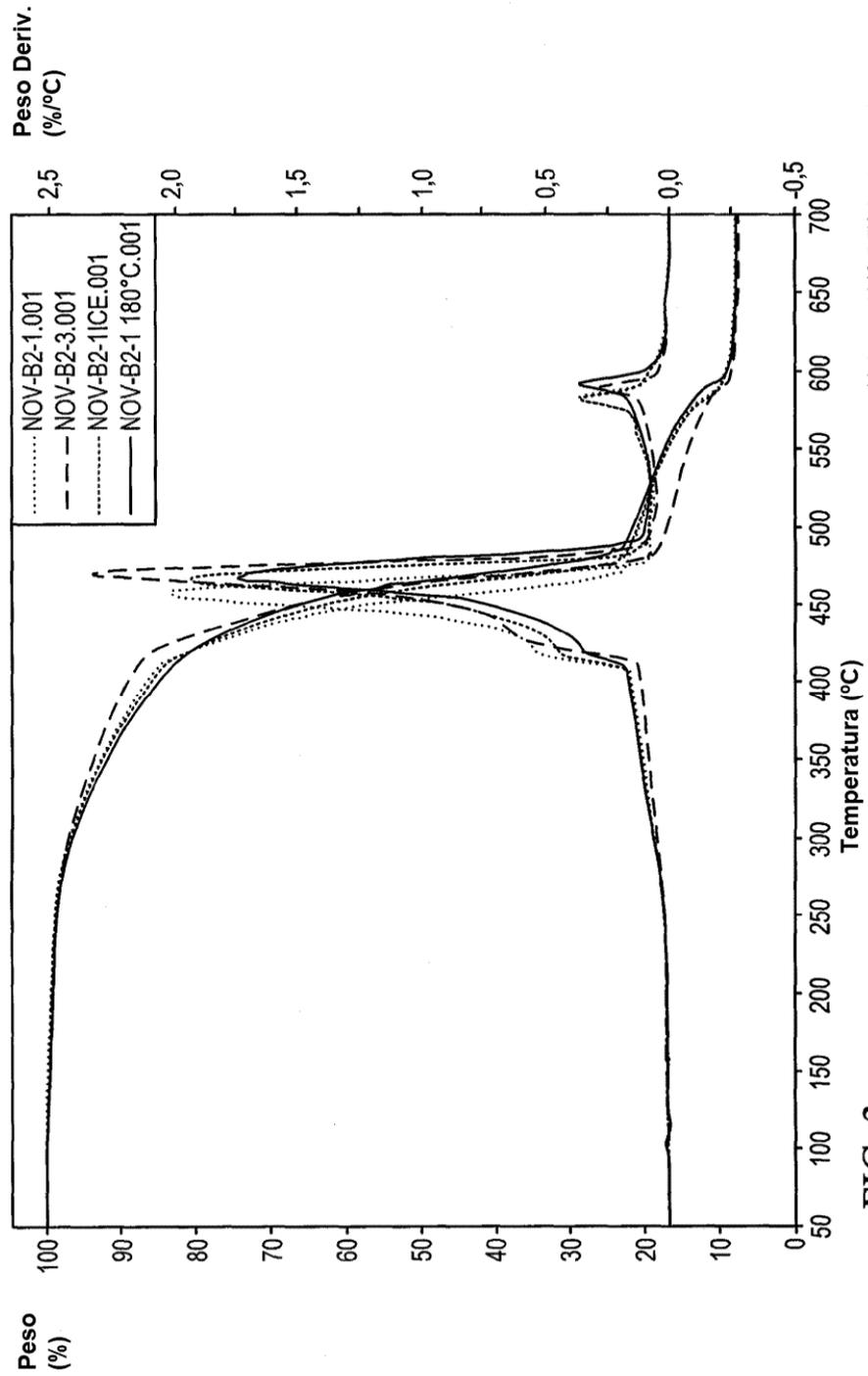


FIG. 2B



Universal V4.5 TA Instruments

FIG. 3

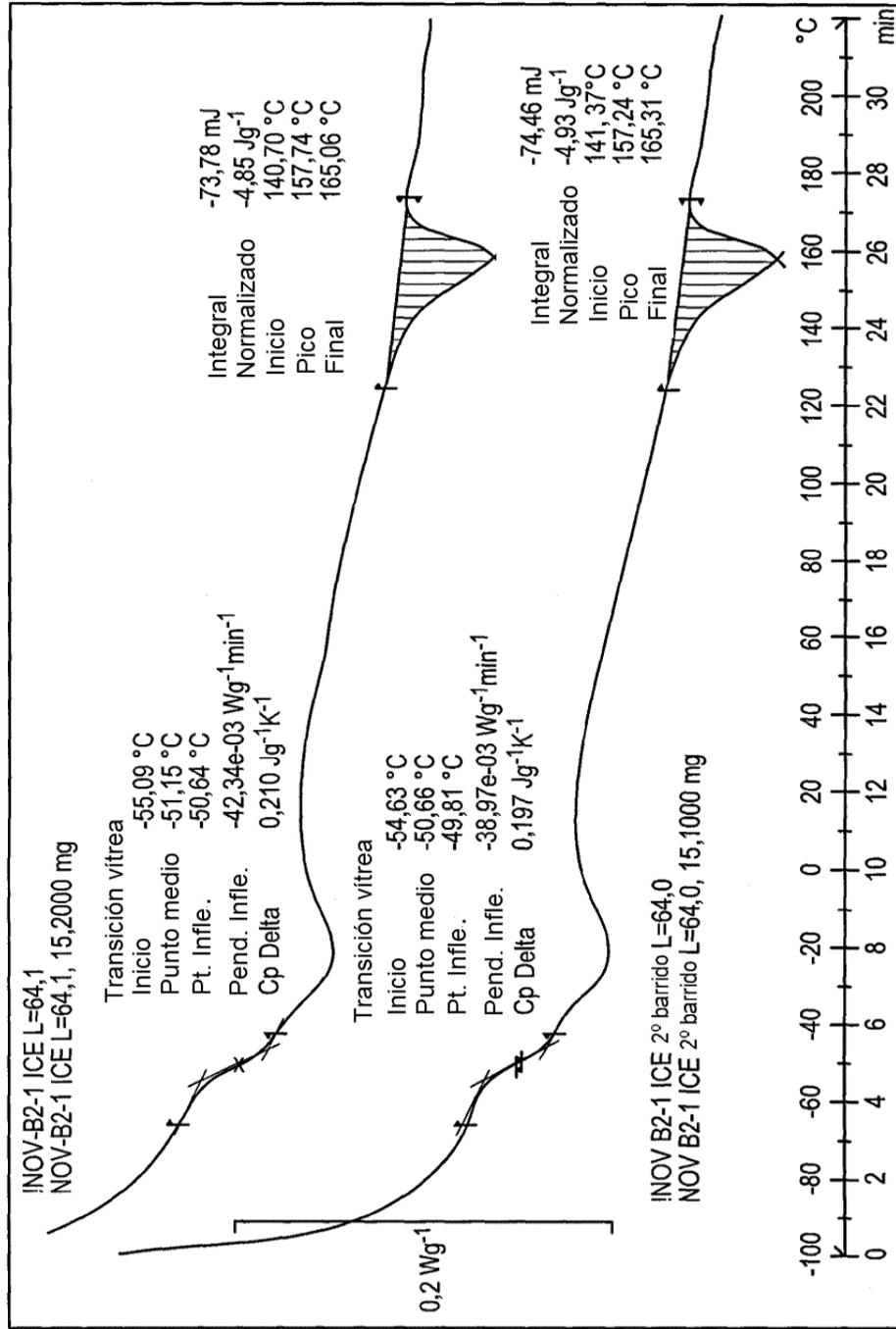


FIG. 4

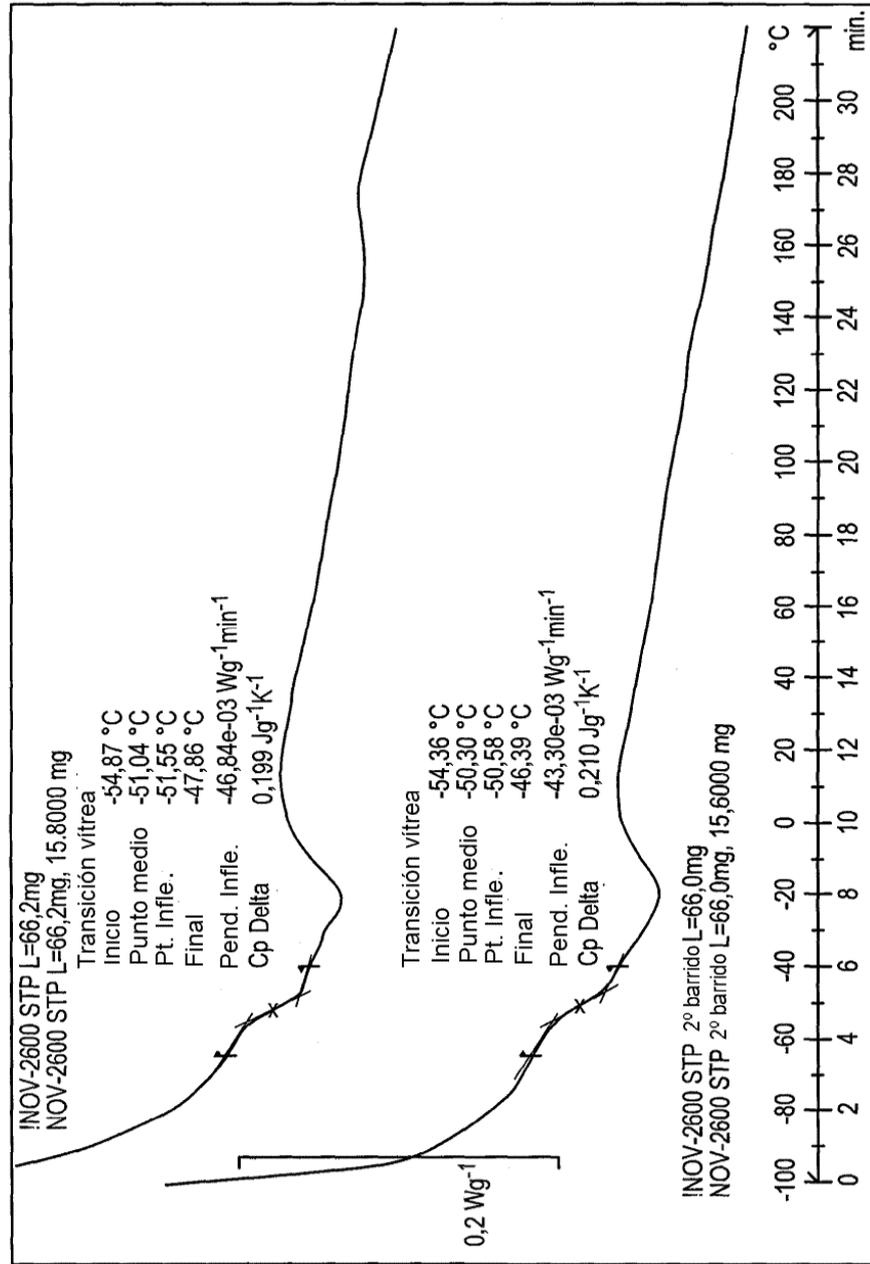


FIG. 5A

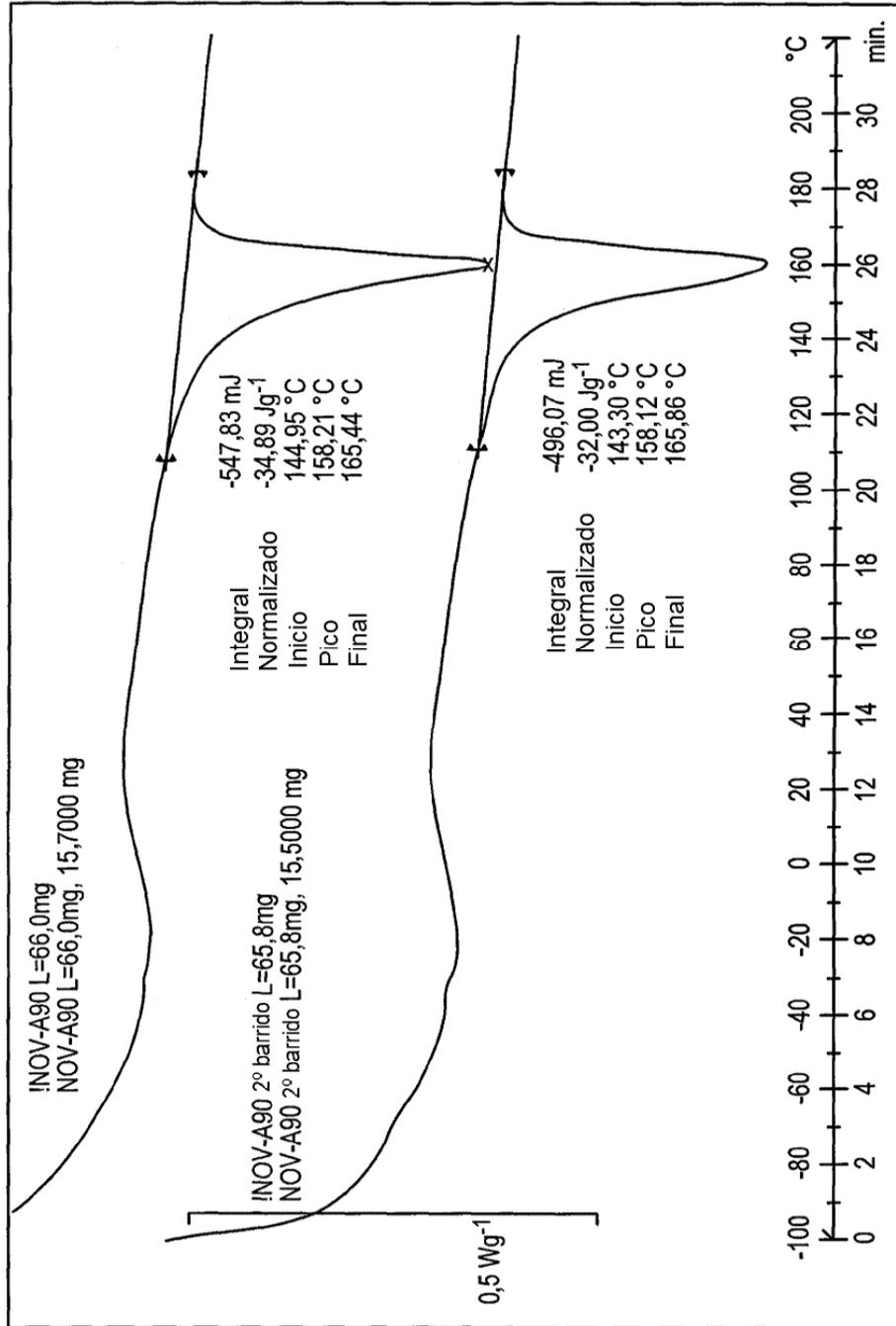


FIG. 5B

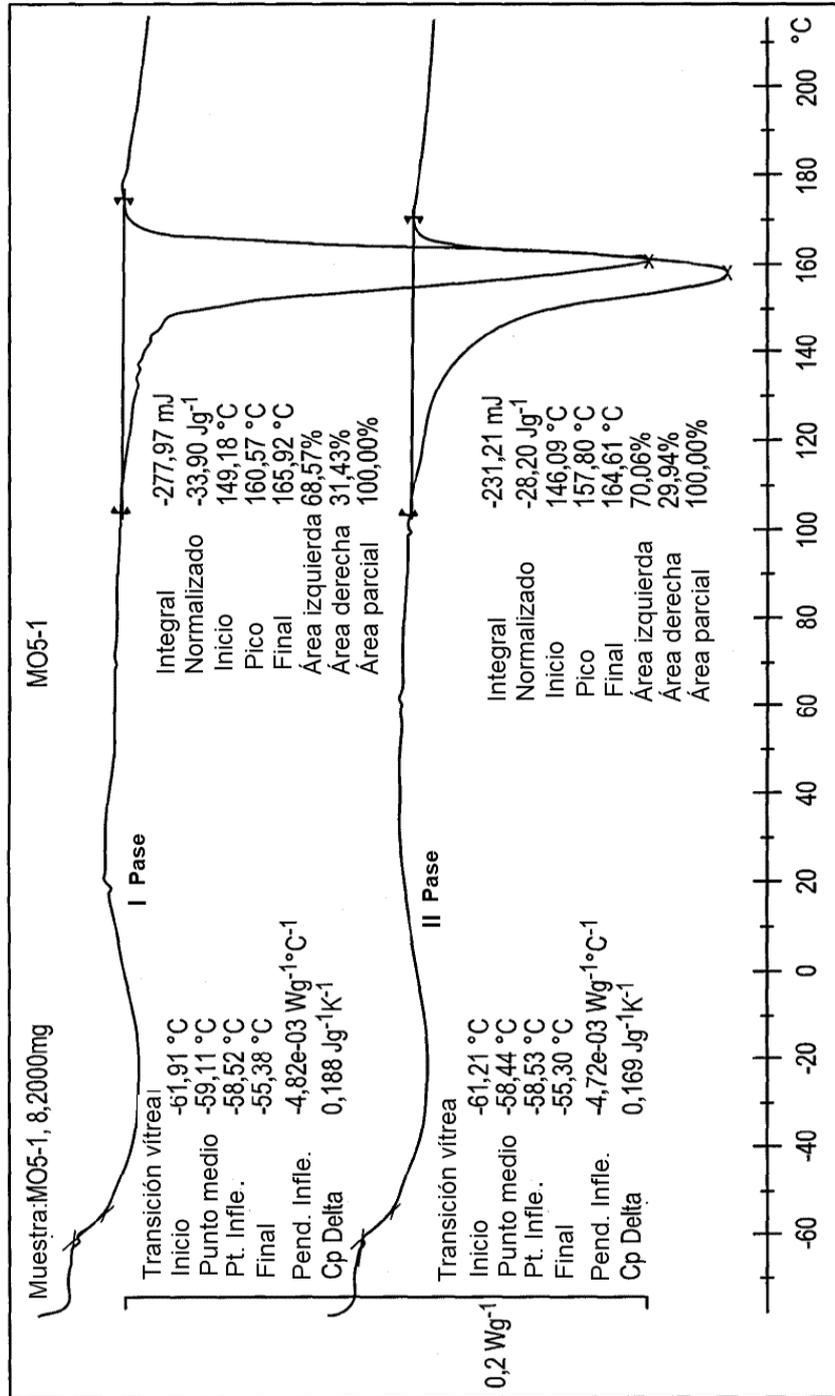


FIG. 6

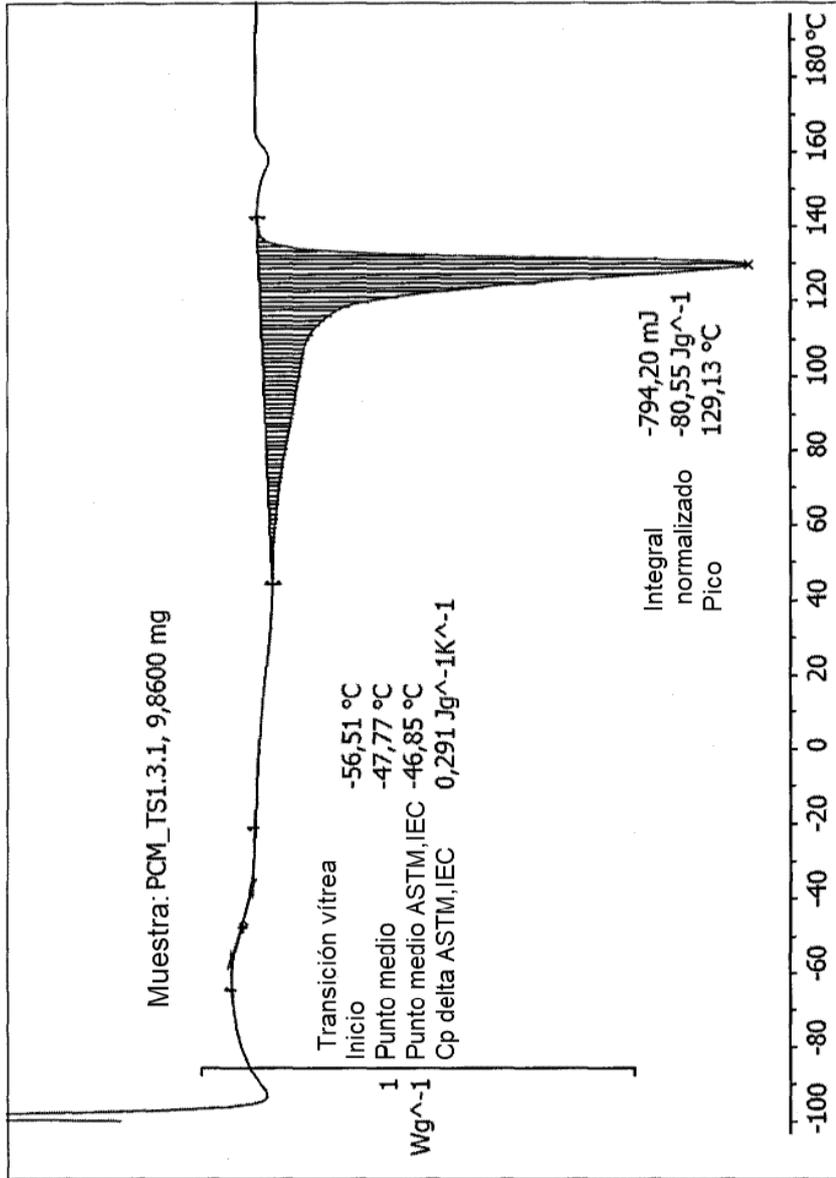


FIG. 7A

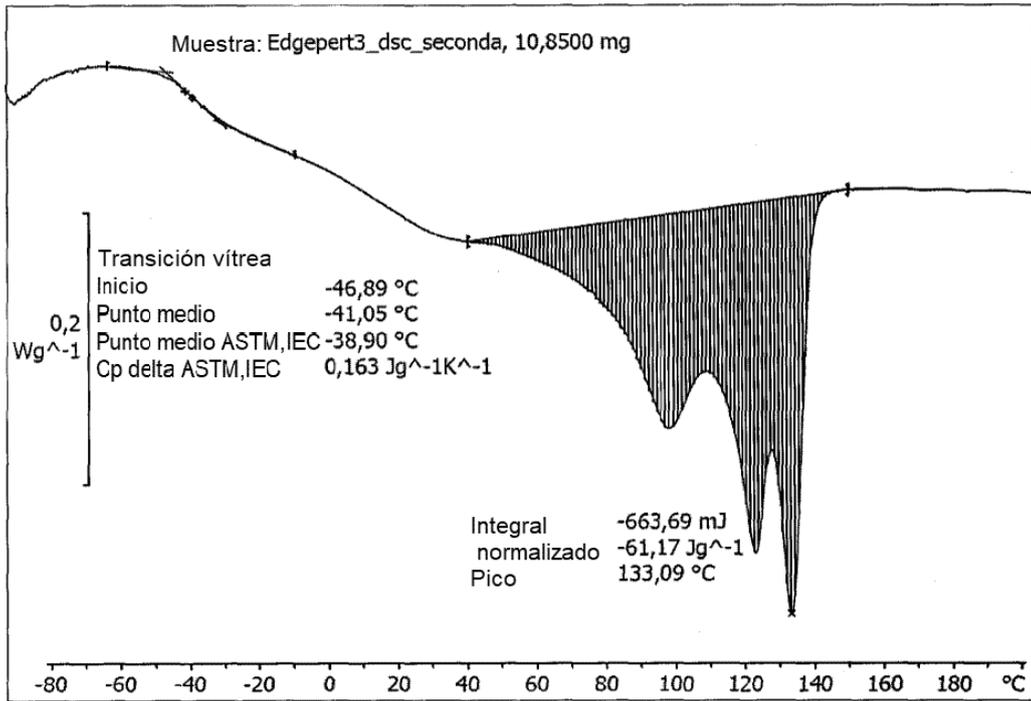


FIG. 7B

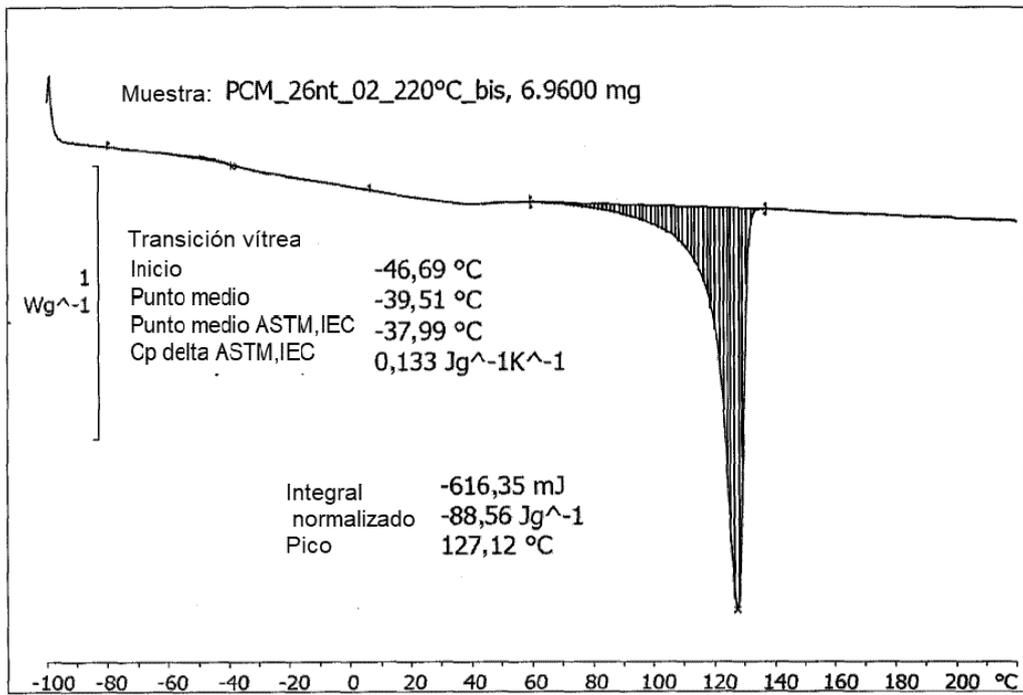
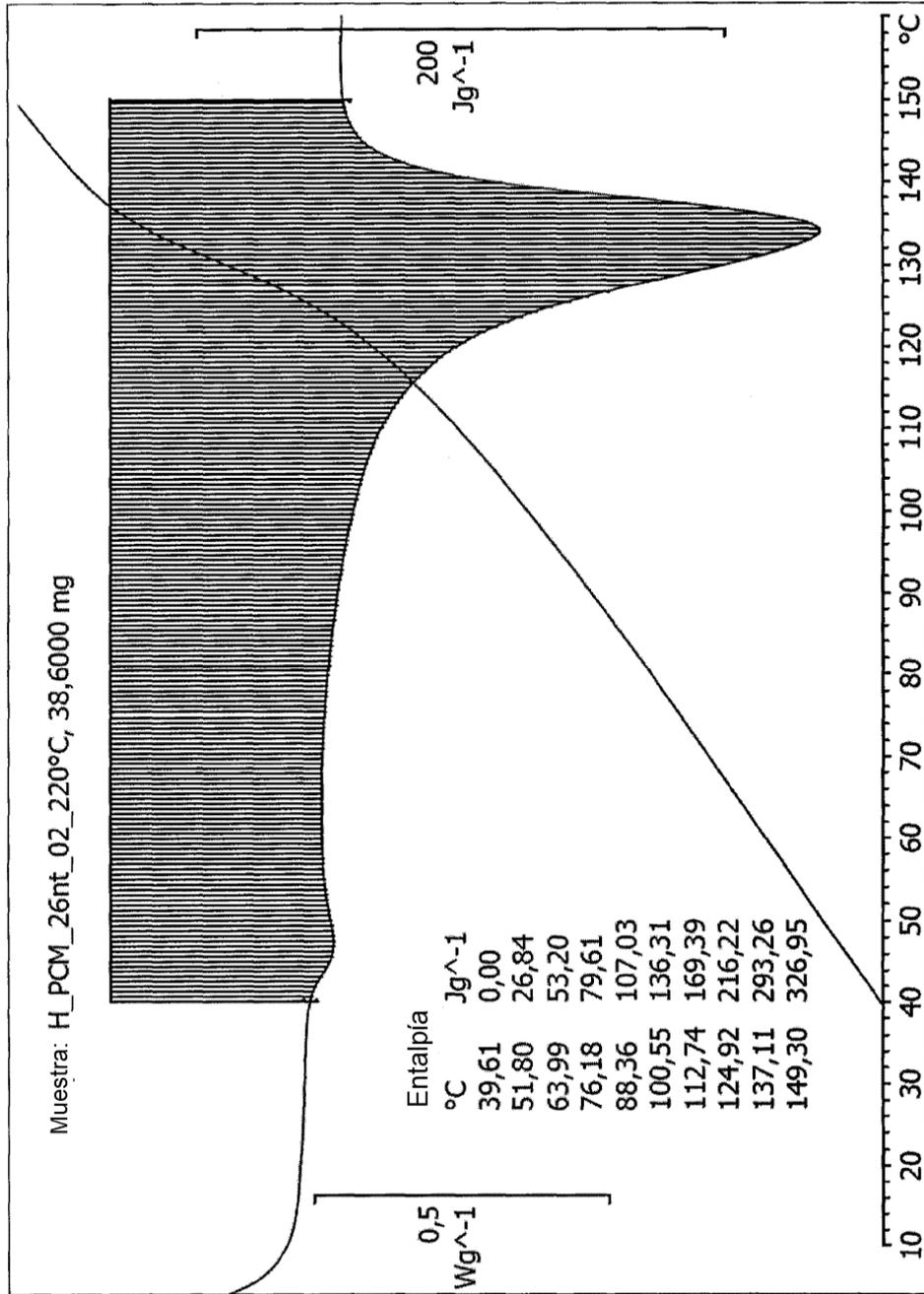
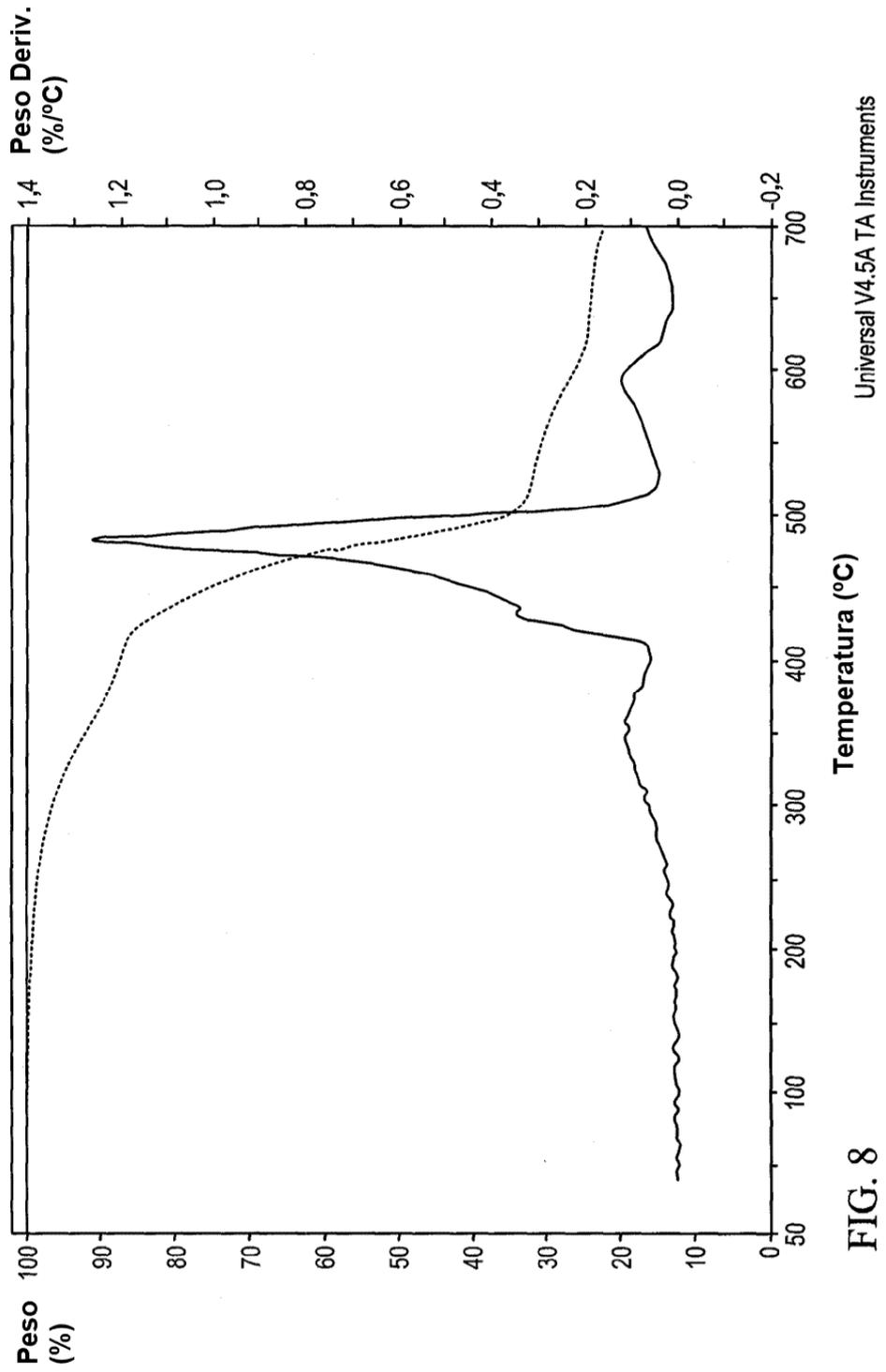


FIG. 7C

FIG. 7D





Universal V4.5A TA Instruments

FIG. 8