



ESPAÑA

ES	11 21	NÚMERO 485.772	A1
	22	FECHA DE PRESENTACIÓN 7-11-1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y con el contenido de la Memoria adjunta.

30 31	PRIORIDADES: NÚMERO	32	FECHA	33	PAIS
	44117/78		10-11-1978		Gran Bretaña
47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09K 5/06 // F24J 3/02		
54	TITULO DE LA INVENCION				
	"UN METODO DE PREPARAR UN NUEVO MATERIAL DE ALMACENAMIENTO DE ENERGIA TERMICA"				
71	SOLICITANTE (ES)				
	THE CALOR GROUP LIMITED		(File GES/HWA/12188)		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	Calor House, Windsor Road, Slough SL1 2EQ, Inglaterra				
72	INVENTOR (ES)				
	Peter John Charles Kent y John Kenneth Rurik Page				
73	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE				
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-73.360)		

jga

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a la preparación de materiales para almacenamiento de energía térmica.

5 Los materiales para almacenamiento de energía térmica pueden almacenar la energía térmica como calor específico y/o como calor latente. A menudo es deseable utilizar materiales que almacenen energía térmica como calor latente, dado que esto permite que el volumen ocupado por el material de almacenamiento se reduzca al mínimo. Esto es ventajoso, por ejemplo, en los materiales 10 que operan en el intervalo de temperatura de 10°C a 100°C para el almacenamiento de energía solar o de calor extraído durante la refrigeración.

15 Los materiales que son útiles para el almacenamiento de energía térmica como calor latente experimentan una transición reversible de una forma a otra cuando se calientan hasta una temperatura de transición característica. Esta transición puede ser de fase sólida a fase líquida (fusión) o de una forma cristalina a otra 20 (haciéndose referencia también a esta última transición como fusión).

25 Se conoce cierto número de compuestos hidratados, tales como sales inorgánicas, que experimentan transición a la forma anhidra o a una forma menos hidratada a una temperatura característica por calentamiento y vuelven a la forma más hidratada al enfriarse.

30 Un inconveniente potencial en el uso de muchos de estos compuestos hidratados es la incongruencia de la transición de fase, esto es, la transformación de la fase sólida de temperatura baja a un estado de dos fases en

la que coexisten un sólido y un líquido. En el estado de dos fases, la diferencia de densidades de las dos fases causa la segregación de las mismas, lo cual limita su capacidad para recombinarse y formar la fase sólida única de temperatura baja. En consecuencia, la cantidad de calor recuperable por enfriamiento se ve reducida.

Puede intentarse evitar la formación de dos fases por encima del punto de transición controlando la composición inicial del material, pero, incluso para materiales con una transición de fases congruentes, sigue existiendo el problema de que la fase sólida tiende a precipitar con el tiempo. Esto limita tanto la cinética de la transformación como la uniformidad de la densidad de almacenamiento de energía dentro de un recipiente, y da como resultado el deterioro del material durante ciclos repetidos de calentamiento/enfriamiento.

Se han propuesto materiales para almacenamiento de energía térmica en los que la sal inorgánica hidratada está espesada por un agente espesante orgánico, por ejemplo, polímeros celulósicos, almidón, alginatos o un agente espesante inorgánico, tal como una arcilla. Los agentes espesantes orgánicos antes mencionados son polímeros naturales (o derivados de los mismos) y son por ello inestables a la hidrólisis y a la acción de las bacterias y enzimas, lo cual acorta considerablemente la vida del material. Los agentes espesantes inorgánicos antes mencionados son más estables, pero parece ser que los materiales para almacenamiento de energía térmica que contienen tales agentes espesantes sólo pueden utilizarse en espesores o alturas muy reducidos (por ejemplo, apro-

ximadamente 2,5 cm) y tienen que disponerse por esta razón horizontalmente.

Se ha encontrado ahora que los problemas antes indicados se atenúan por el uso de un material para almacenamiento de energía térmica preparado de acuerdo con la presente invención. Así pues de acuerdo con la invención, se proporciona un método de preparación de un nuevo material para almacenamiento de energía térmica que comprende al menos un compuesto hidratado que tiene una temperatura de transición a la forma anhidra o a una forma menos hidratada comprendida en el intervalo de 100° a 1000° C, caracterizado por el hecho de que un polímero hidrófilo sintético soluble en agua o dispersable en agua se hace reaccionar con un agente de reticulación del mismo en un medio acuoso que contiene el compuesto hidratado, de tal modo que se forma un hidrogel que comprende un polímero hinchable en agua y reticulado covalentemente con el compuesto hidratado dispersado en él.

El polímero y el compuesto hidratado se utilizan preferiblemente en cantidades tales que el material para almacenamiento contiene una proporción principal, en peso, del compuesto hidratado y una proporción menor, en peso, del polímero reticulado, por lo que el material resultante puede tener una capacidad calorífica ventajosamente alta por unidad de volumen. Por ejemplo, la proporción de polímero puede ser 0,1 a 10%, preferiblemente 2 a 8% (por ejemplo, aproximadamente 5%) basada en el peso del material preparado por el método de acuerdo con la invención.

Una ventaja del material resultante es que

Se produce una segregación mínima durante su empleo (podría esperarse segregación después de la solidificación de la fase hidratada por precipitación del sólido al fondo del recipiente en el que se encuentra el material). No hay
5 necesidad alguna de utilizar el material preparado de acuerdo con la invención en bandejas horizontales planas; el material puede disponerse en columnas verticales de altura sustancial (por ejemplo, de 50 cm o más).

Una ventaja adicional del material preparado de acuerdo con la invención es que el hidrogel reticulado puede prepararse in situ (esto es, en un dispositivo de intercambio de calor en el que haya de utilizarse el material para almacenamiento de energía térmica).
10

Otra ventaja adicional del material preparado de acuerdo con la invención es que, dado que la intensidad de reticulación depende de la temperatura, es posible controlar la reacción de reticulación por selección de ingredientes apropiados para la reticulación y el uso de condiciones de temperatura apropiadas durante la reticulación.
15

En una realización de la invención, el polímero puede reticularse por un mecanismo de reticulación iónico además del mecanismo de reticulación covalente. En esta realización, el polímero hidrófilo sintético tiene preferiblemente grupos ácidos colgantes y la reacción de reticulación se lleva a cabo en presencia de una sal soluble en agua de un metal polivalente, lo cual da como resultado una reticulación iónica, como se describe en la
20 Solicitud de Patente Europea 99, de los mismos autores.

El polímero hidrófilo soluble en agua o dispersable en agua utilizado para formar el hidrogel es prefe-
25
30

5 riblemente termoplástico y preferiblemente un polímero de adición que contiene una cadena principal carbono-carbono. El polímero es de preferencia sustancialmente lineal, pero puede estar ligeramente ramificado con tal que el polímero siga siendo al menos dispersable en agua, preferiblemente soluble en agua.

10 El polímero tiene preferiblemente átomos de hidrógeno activo (determinados por el método de Zerewitinoff), estando presentes tales átomos de hidrógeno en, por ejemplo, grupos funcionales hidroxilo, carboxilo o amida, dado que tales grupos contribuyen a hacer el polímero hidrófilo al mismo tiempo que proporcionan puntos para la reticulación. Sin embargo, es posible también que los grupos hidrófilos y los puntos de reticulación sean distintos (por ejemplo, el polímero puede tener grupos funcionales hidrófilos como se han indicado antes y puntos de reticulación, tales como grupos carbonilo).

15 En algunos casos, el polímero puede tener un agente de reticulación incorporado en su estructura (por ejemplo, cuando el polímero es poli-N-metilol-acrilamida o poli-N-metilol-metacrilamida). Sin embargo, generalmente se prefiere, a fin de que pueda controlarse el comienzo de la reticulación, que se utilice un agente de reticulación separado, reaccionando el agente de reticulación con los grupos funcionales apropiados en el polímero para efectuar la reticulación.

20 Las condiciones de temperatura pueden seleccionarse de tal modo que la reacción de reticulación transcurre a una velocidad aceptable. Por ejemplo, cuando está limitado el acceso al recipiente en el que el material es-

tá dispuesto durante su empleo, es posible (y preferible) premezclar el polímero, el agente de reticulación, el compuesto hidratado y cualesquiera otros materiales deseados (tales como agentes formadores de núcleos) en un medio acuoso en un lugar conveniente, siendo transferidos luego los materiales premezclados al recipiente por bombeo o vertido, por ejemplo, antes que se haya completado la reacción de reticulación. La temperatura del medio acuoso durante esta etapa de premezcla está comprendida preferiblemente en el intervalo de 40 a 70°C.

Cuando el polímero contiene grupos funcionales hidroxilo, el agente de reticulación es preferiblemente un aldehído, un isocianato polifuncional (tal como tolueno-diisocianato) o un ácido carboxílico polifuncional (tal como poli(ácido acrílico)). Ejemplos de polímeros adecuados que contienen grupos hidroxilo incluyen poli(alcohol vinílico), un copolímero u homopolímero de acrilato o metacrilato de hidroxialcohol (tal como un polímero de acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo) o un polímero de óxido de etileno.

Cuando el polímero contiene grupos funcionales amida, es preferiblemente un polímero de acrilamida o metacrilamida, tal como un copolímero de ácido acrílico o metacrílico con acrilamida o metacrilamida, poliacrilamida o polimetacrilamida parcialmente hidrolizada, o una sal de metal alcalino o de amonio de los mismos. Un ejemplo de un agente de reticulación adecuado para tal polímero es un aldehído.

Otros polímeros adecuados que contienen grupos amida son polímeros de N-vinil-pirrolidona; tales políme-

ros pueden reticularse (por la vía del grupo carbonilo) utilizando agentes de reticulación tales como aminas, hidroxiaminas o derivados de hidrazina.

5 Cuando el agente de reticulación es un aldehído preferiblemente es un aldehído inferior que contiene hasta seis átomos de carbono, tal como aldehído glutárico o, lo más preferible, formaldehído.

10 Cuando el polímero contiene grupos funcionales carboxilo, puede ser, por ejemplo, un polímero de ácido acrílico, ácido metacrílico, o ácido itacónico o un polímero de un semiéster de ácido itacónico. Los polímeros preferidos que contienen grupos carboxilo son copolímeros de ácido acrílico o metacrílico con acrilamida o metacrilamida, o poliacrilamida o polimetacrilamida parcialmente hidrolizada, o una sal de metal alcalino o de amonio de los mismos, como se ha mencionado antes con referencia a los polímeros de acrilamida y metacrilamida.

15 Otros polímeros adecuados que contienen grupos carboxilo se producen por solubilización de un copolímero de anhídrido maleico, tal como un copolímero de estireno-anhídrido maleico..

20 En algunas realizaciones, el polímero contiene preferiblemente 5 a 50% (por ejemplo 10 a 40%) de grupos carboxilo, estando basado el porcentaje en el número de unidades que se repiten en la cadena principal del polímero. En otras realizaciones, el polímero contiene preferiblemente 50 a 80% de grupos carboxilo sobre la misma base con objeto de que el polímero sea altamente soluble en agua..

30 Cuando tal polímero que contiene grupos carboxi-

xilo se reticula por medio de los grupos carboxilo, el agente de reticulación puede ser una resina amínica (tal como una resina de urea-formaldehído), un compuesto poli-hidroxiado (tal como polietilenglicol) o una poliamina.

5

Compuestos hidratados adecuados para uso en el método de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, cloruro de calcio hexahidratado (cuyo punto de fusión es 29°C); sulfato de sodio decahidratado (cuyo punto de fusión es 32°C); hidrogenofosfato de disodio dodecahidratado (cuyo punto de fusión es 35,5°C); tiosulfato de sodio pentahidratado (cuyo punto de fusión es 50°C); acetato de sodio trihidratado (cuyo punto de fusión es 58°C); hidróxido de bario octahidratado (cuyo punto de fusión es 75°C); nitrato de zinc hexahidratado (cuyo punto de fusión es 35°C); fluoruro de potasio tetrahidratado (cuyo punto de fusión es 13,5°C); carbonato de sodio decahidratado (cuyo punto de fusión es 35°C) y mezclas eutécticas de sales inorgánicas.

10

15

20

25

Para el almacenamiento de energía solar, el compuesto hidratado tiene preferiblemente un punto de fusión comprendido en el intervalo de 20°C a 90°C y es preferiblemente no tóxico, no corrosivo y fácilmente asequible a bajo coste. Compuestos hidratados preferidos que satisfacen algunas o la totalidad de las condiciones antes indicadas son ciertas sales inorgánicas hidratadas, tales como sulfato de sodio decahidratado, hidrogenofosfato de disodio dodecahidratado, tiosulfato de sodio pentahidratado, carbonato de sodio decahidratado y cloruro de calcio hexahidratado.

30

- Algunos de los compuestos hidratados antes men-

cionados, cuando se enfrían por debajo de su punto de fusión, tienden a experimentar sobreenfriamiento (es decir, no se transforman de nuevo en la forma hidratada hasta que la temperatura es inferior al punto de fusión teórico).
5 Esto puede dar como resultado la formación de formas menos hidratadas del compuesto, con la consiguiente reducción en la cantidad de energía liberada. Con objeto de evitar el sobreenfriamiento, el material puede nuclearse, por ejemplo,

10 (a) por un método de transmisión de calor en el cual una porción del material se mantiene o bien continuamente, o se somete ocasionalmente, a una temperatura sustancialmente inferior al punto de fusión de la composición, y específicamente por debajo de la temperatura de
15 sobresaturación metaestable de la composición (por lo que se mantienen o se forman núcleos de siembra en una porción limitada de la masa del material para almacenamiento de energía térmica, y cuando se ha sobreenfriado por debajo de su punto de fusión en un esfuerzo para extraer
20 calor del mismo, la formación de cristales basados en tales núcleos se extiende rápidamente por toda la masa liberando grandes cantidades de calor latente);

(b) por un control cuidadoso de las proporciones de los ingredientes de la composición; o bien

25 (c) por adición de un agente de nucleación insoluble. Algunas veces, el polímero que forma el hidrogel puede actuar como el agente de nucleación. Un agente de nucleación preferido para el sulfato de sodio decahidratado es bórax.

30 Cuando está presente un agente de nucleación,

dicho agente, como el compuesto hidratado, está dispersado y en suspensión en el hidrogel e inmovilizado eficazmente en él. Esta amplia dispersión de agente de nucleación inmovilizado asegura una nucleación eficiente de la fase de hidrato durante los ciclos de enfriamiento, inhibiendo de este modo el sobreenfriamiento.

El material para almacenamiento de energía térmica preparado de acuerdo con la invención contiene preferiblemente el compuesto hidratado en una cantidad que va de 66 a 95% en peso y, opcionalmente, un agente de nucleación en una cantidad de 1 a 10%, basada en el peso del compuesto hidratado.

Sustancialmente todo el resto del material para almacenamiento de energía preparado de acuerdo con la invención es preferiblemente agua y, opcionalmente, un dispersante que facilita una disolución uniforme y rápida del polímero. Ejemplos de tales dispersantes incluyen líquidos orgánicos que son miscibles con el agua. De tales líquidos orgánicos, son particularmente preferidos alcoholes alifáticos inferiores, tales como metanol o etanol (por ejemplo, cuando el compuesto hidratado es sulfato de sodio decahidratado). El agua está presente preferiblemente en una cantidad suficiente para hidratar la totalidad de la forma anhidra del compuesto, y está presente preferiblemente en un pequeño exceso. El material puede contener agua en una cantidad de, por ejemplo, 25 a 75% en peso. Cuando se incluye un líquido orgánico miscible con el agua (por ejemplo, cuando el polímero no es muy soluble en agua, sino sólo escasamente soluble en agua o dispersable en agua), está presente preferiblemente en

una cantidad relativamente poco importante, comparada con el agua, por ejemplo de 5 a 25% basada en el peso de agua.

5 El material preparado de acuerdo con la invención se utiliza preferiblemente en un método de intercambio de calor en el cual el material se calienta primeramente a una temperatura superior a la temperatura de transición del compuesto hidratado, y el calor se extrae del material haciendo pasar un fluido a una temperatura inferior a la temperatura de transición antes mencionada en relación de intercambio de calor con aquél. El calentamiento y el enfriamiento alternativos del material pueden repetirse durante muchos ciclos. Durante su empleo, el material está retenido preferiblemente en un recipiente de un material barrera para los gases o vapores.

10

15

La presente invención comprende también un dispositivo de intercambio de calor, que comprende un recipiente de un material barrera para gases o vapores, que contiene el material para almacenamiento de energía térmica de acuerdo con la invención y medios para suministrar un fluido de enfriamiento en relación de intercambio térmico con el material para almacenamiento de energía térmica.

20

Con objeto de que la invención pueda comprenderse más plenamente, se dan los Ejemplos siguientes exclusivamente a modo de ilustración.

25

Ejemplo 1

Se mezclaron concienzudamente 80 g de sulfato de sodio anhidro Na_2SO_4 , 8 g de bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y 100 cm^3 de agua a temperatura superior a 40°C para ase-

30

gurar que la totalidad del sulfato de sodio no disuelto permaneciera en estado anhidro.

Se añadieron a la mezcla 10 g de la sal de sodio de un polímero de acrilamida soluble en agua que contenía unidades de ácido acrílico. El polímero, que tenía un peso molecular medio de aproximadamente 7,5 millones y una relación de radicales carboxilo:amida de aproximadamente 1:9, era un material comercialmente asequible de Allied Colloids Ltd. como WN23.

A la mezcla resultante se añadieron 5 cm³ de formalina (una solución acuosa que contenía aproximadamente 40% en peso de formaldehído y 14% en peso de metanol), con agitación, seguido por 15 cm³ de metanol, con agitación rápida.

La viscosidad de la mezcla aumentó progresivamente hasta una consistencia uniformemente espesa pero suave, y finalmente hasta un gel seco y consistente que tenía una densidad de aproximadamente 1,4 g/cm³. La mezcla no contenía exceso alguno de agua por encima de la cantidad requerida para hidratar por completo todo el sulfato de sodio; al enfriar, se transformó completamente en un sólido.

Una muestra del sólido se introdujo en un tubo circular de polietileno de 4,5 cm de diámetro y 10 cm de longitud. Los extremos del tubo se cerraron herméticamente.

El tubo se dispuso verticalmente y se calentó alternativamente a aproximadamente 60°C (siendo el tiempo de calentamiento aproximadamente una hora) y se enfrió a aproximadamente 20°C por intercambio de calor

5 con agua que circulaba por fuera del tubo (siendo el tiempo de enfriamiento de tres a cuatro horas). Se obtuvieron paradas térmicas reproducibles, sin segregación detectable alguna de los constituyentes, durante más de 500 ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Otra muestra del sólido se mantuvo a 45°C durante un período prolongado; no se pudo detectar segregación alguna después de más de 500 horas a esta temperatura.

10 Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, excepto que el polímero se reemplazó por la misma cantidad de un polímero de acrilamida soluble en agua y no iónico que tenía un peso molecular medio de 13 millones y era comercialmente asequible de Allied Colloids Ltd. como W25.

15 En el ensayo de sometimiento a ciclos térmicos, se obtuvieron paradas térmicas reproducibles durante más de 500 ciclos de calentamiento y enfriamiento. En el ensayo en que el material se almacenó durante un período prolongado a 45°C, no se detectó segregación alguna al cabo de más de 500 horas.

20 Ejemplo 3

25 Se mezclaron concienzudamente 80 g de sulfato de sodio anhidro Na_2SO_4 , 8 g de bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 1,5 g de sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ y 100 cm^3 de agua, a una temperatura superior a 40°C, para asegurar que todo el sulfato de sodio no disuelto permaneciera en el estado anhidro.

30 Se añadieron a la mezcla 10 g del mismo polímero utilizado en el Ejemplo 1. Se añadieron a la mezcla

resultante 5 cm³ de formalina, con agitación, seguidos por 17,5 cm³ de metanol, con agitación rápida.

La mezcla resultante, al enfriar, se transformó completamente en un sólido. Una muestra del sólido se introdujo en un tubo cerrado herméticamente como en el Ejemplo 1 y se sometió a un ensayo de sometimiento a ciclos térmicos como en el Ejemplo 1.

Se obtuvieron paradas térmicas reproducibles durante más de 500 ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Otra muestra del sólido se mantuvo a 45°C durante un período prolongado; no pudo apreciarse segregación alguna después de más de 500 horas a esta temperatura.

Ejemplo 4

Se disolvieron 300 g de hidrogenofosfato de disodio anhidro (Na₂HPO₄) en 500 ml de agua a una temperatura de aproximadamente 50°C. La solución se agitó energicamente mientras que se añadían 50 g de un polímero de acrilamida, asequible de Allied Colloids Ltd. como WN33.

Se continuó la agitación mientras que se espesaba la mezcla.

Después de aproximadamente 5 minutos, se añadieron a la mezcla 50 ml de formalina caliente. La mezcla se gelificó para obtener una consistencia uniformemente espesa y luego se transformó en un sólido por enfriamiento.

El polímero WN 33 difiere del WN 23 utilizado en el Ejemplo 1 en que tiene una relación más alta de radicales carboxilo: amida (la relación es aproximadamente 7:3 para WN33) y un peso molecular más bajo (aproximadamente 4,5 millones).

El gel resultante, cuando se utilizó en el ensayo descrito en el Ejemplo 1, dió paradas térmicas reproducibles durante muchos ciclos.

Ejemplo 5

5 Se repitió el Ejemplo 4 excepto que se reemplazó el hidrogenofosfato de disodio por 292 g de carbonato de sodio anhidro.

Se obtuvieron resultados similares.

Ejemplo 6

10 Se repitió el Ejemplo 4, excepto que el polímero WN33 se reemplazó por 60 g de poli(alcohol vinílico) asequible de Monsanto bajo la Marca Comercial Gelvatol 1-90 G.

Se obtuvieron resultados similares.

15 El producto Gelvatol 1-90 G contiene menos de 4% de grupos acetato y tiene un peso molecular de aproximadamente 115.000.

Ejemplo 7

20 Se disolvieron 11,76 kg de sulfato de sodio anhidro en 24,0 kg de agua a 70°C en un recipiente de PCV, y luego se añadieron 0,47 litros de formalina a la solución. Se añadió gradualmente a la solución caliente un polvo premezclado que contenía 7,06 kg de sulfato de sodio anhidro, 2,35 kg de bórax y 4,17 kg del polímero
25 identificado en el Ejemplo 4 como WN 33, con agitación rápida, utilizando una hélice de dos paletas accionada a motor que giraba a 1000 revoluciones por minuto. Se continuó la agitación durante 60 segundos hasta que la viscosidad de la suspensión aumentó lo suficiente para impedir la sedimentación de los sólidos suspendidos.
30

5 El material resultante se transfirió a un depósito reforzado, revestido interiormente con hojas de polipropileno soldadas, en el que estaba localizado un cambiador de calor de placas paralelas. La parte superior del depósito se cerró con un conjunto de junta de estanqueidad y tapadera provisto de un tubo conectado al espacio existente encima del material para almacenamiento, para permitir la expansión y contracción del material, mientras que se mantenía la presión ambiente en el interior del depósito.

10 Se obtuvieron paradas térmicas reproducibles durante más de 1000 ciclos.

Ejemplo 8

15 350 g de cloruro de calcio, 5 g de carbonato de bario y 30 g de un polímero lineal de peso molecular aproximadamente 100.000 (preparado por polimerización de metacrilato de hidroxietilo en un medio acuoso utilizando persulfato de amonio como iniciador de la polimerización) se mezclaron concienzudamente mientras que se añadían 70 ml de etanol.

20 Se añadieron después 500 ml de agua (a 40°C) con agitación energética, seguidos por 50 ml de formalina.

25 El gel resultante, cuando se utilizó en el ensayo de sometimiento a ciclos térmicos descrito en el Ejemplo 1, dió paradas térmicas reproducibles durante muchos ciclos.

Ejemplos 9 y 10

30 Se repitieron los Ejemplos 1 y 6, excepto que, en cada caso, la formalina se reemplazó por una cantidad correspondiente de aldehído glutárico.

Se obtuvieron resultados similares.

Pueden obtenerse resultados análogos a los descritos en los Ejemplos anteriores utilizando como polímero:

5 (i) un polímero de ácido acrílico o metacrílico (tal como los asequibles de Allied Colloids Ltd. como Versicol F ó K), un polímero de ácido itacónico (o de su semiéster), un copolímero de éter metil-vinílico--anhídrido maleico, o un copolímero de estireno-anhídrido maleico
10 (reticulándose estos polímeros utilizando, por ejemplo, una resina amínica, un compuesto polihidroxiado, o una poliamina);

15 (ii) un polímero de vinil-pirrolidona (reticulado utilizando, por ejemplo, aminas, hidroxiaminas o hidrazinas); o

(iii) un polímero de N-metilol-acrilamida o N-metilol-metacrilamida (reticulándose esta última por medio de los grupos metilol).

20

25

30

21.11.79

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5
10
15
20
25
30

1ª.- Un método de preparar un nuevo material de almacenamiento de energía térmica, que comprende al menos un compuesto hidratado que tiene una temperatura de transición a la forma anhidra o a una forma menos hidratada comprendida en el intervalo de 10º a 100ºC, caracterizado por que se hace reaccionar un polímero hidrófilo sintético soluble en agua o dispersable en agua con un agente de reticulación del mismo en un medio acuoso que contiene el compuesto hidratado, a fin de formar un hidrogel que comprende un polímero hinchado por el agua y reticulado covalentemente con el compuesto hidratado dispersado en él.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero hidrófilo sintético que se hace reaccionar con el agente de reticulación tiene grupos funcionales hidroxilo, carboxilo o amida.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque los grupos funcionales son grupos hidroxilo y el agente de reticulación es un aldehído, un isocianato polifuncional o un ácido carboxílico polifuncional.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque el polímero hidrófilo sintético es poli(alcohol vinílico) o un polímero de acrilato

o metacrilato de hidroxialcoholo.

5a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2a, caracterizado porque los grupos funcionales son grupos amida y el agente de reticulación es un aldehído.

5 6a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5a, caracterizado porque el polímero hidrófilo sintético es un polímero de acrilamida o metacrilamida.

10 7a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3a a 6a, caracterizado porque el aldehído es formaldehído.

15 8a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado porque el polímero hidrófilo sintético tiene grupos ácidos colgantes, llevándose a cabo la reacción con el agente de reticulación en presencia de una sal soluble en agua de un metal polivalente, de tal modo que el polímero reticulado se reticula por medio de cationes del metal polivalente así como por el propio agente de reticulación.

20 9a.- Un método de preparar un nuevo material de almacenamiento de energía térmica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 Madrid, 30.NOV.1979

P.A.

Alberto de Elzoburu
Por Poderes

30

21.11.79.MM -