

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 551**

51 Int. Cl.:

C09K 5/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2016** **PCT/GB2016/052537**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017** **WO17042530**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2016** **E 16757331 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020** **EP 3347429**

54 Título: **Materiales de cambio de fase y métodos de regulación de temperatura**

30 Prioridad:

08.09.2015 GB 201515893

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

12.03.2021

73 Titular/es:

CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)
Cowick Hall
Snaith, Goole, Yorkshire DN14 9AA, GB

72 Inventor/es:

AUERBACH, MARCO y
AKEN, RON VAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 811 551 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

Materiales de cambio de fase y métodos de regulación de temperatura

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de material de cambio de fase (MCF), un método para regular la temperatura, un producto de MCF, una partícula de MCF y el uso de un éster como MCF.

Antecedentes

10 Los materiales de cambio de fase (MCF) son una clase de material que se puede utilizar como medio de almacenamiento de calor latente, medio de transferencia de calor y/o medio de regulación de temperatura. Los MCF encuentran muchas aplicaciones; por ejemplo, como medio de almacenamiento de calor en materiales aislantes o materiales de construcción o como medio de transferencia de calor en sistemas de calefacción y refrigeración (por ejemplo, refrigeración), o como medio de regulación de temperatura en envases o ropa. La forma en que operan los MCF se basa en la entalpía de transformación que acompaña a la transición de la fase sólida a la líquida o viceversa, lo que hace que la energía se absorba o se libere a su entorno. Por lo tanto, se pueden utilizar en primer lugar para mantener una temperatura constante dentro de un intervalo definido y en segundo lugar, en una disposición adecuada, para mejorar el aislamiento térmico.

15 Una aplicación de los MCF es en la industria de la edificación y la construcción, que ofrece la posibilidad de reducir el uso de calefacción y aire acondicionado, y mantener una temperatura agradable en edificios livianos con baja masa térmica. Otras aplicaciones incluyen la captura de calor de proceso de bajo grado, almacenamiento de energía solar y regulación de temperatura de material sensible al calor, incluidos organismos vivos como personas y animales, órganos de trasplante y electrónica delicada.

20 La publicación PCT WO2011/099871 proporciona un éster de ácido graso saturado adecuado para su uso como MCF, estando el éster preparado a partir de un alcohol y un triglicérido derivado de un aceite o grasa común; tales triglicéridos contienen un número par de átomos de carbono y típicamente tienen una longitud de cadena de carbono de 16 y más.

25 Low chain esters of stearic acid as phase change materials for thermal energy storage in buildings; Solar Energy Materials and Solar Cells, Amsterdam, NL, vol. 36, no 3, 1 de marzo de 1995, páginas 311-322, enseña el uso de alcoholes de cadena de carbono corta (C1-C4) y ésteres derivados del ácido esteárico para demostrar la importancia de la elección del ácido graso para influir en las características térmicas de un material de cambio de fase que consta de tales ésteres.

30 La publicación PCT WO2014/151947 describe un material de cambio de fase que comprende necesariamente un agente nucleante para mejorar las propiedades del material de cambio de fase en masa. El material de cambio de fase en masa puede comprender un éster de ácido graso, entre otros ejemplos; sin embargo, no se enseña ni se sugiere el uso de ningún éster de ácido graso específico.

35 High-chain fatty acid esters of 1-hexadecanol for low temperature thermal energy storage with phase change materials; Solar Energy Materials and Solar Cells, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL, vol. 96, no 1, 8 de septiembre de 2011, páginas 93-100, describe ésteres de ácidos grasos de cadena alta derivados de ácidos con longitudes de cadena de carbono en el intervalo de 10 a 20.

40 High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage 1, Solar Energy Materials and Solar Cells, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL, vol. 95, no 10, 13 de abril de 2011, páginas. 2752 - 2762, describe ésteres de ácidos grasos de cadena alta derivados de ácidos con longitudes de cadena de carbono en el intervalo de 12 a 20.

High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with odd carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage 2, Solar Energy Materials and Solar Cells, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL, vol. 95, no 8, 13 de abril de 2011, páginas 2417 - 2423, describe ésteres de ácidos grasos de cadena alta derivados de ácidos con longitudes de cadena de carbono en el intervalo de 13 a 19.

45 La solicitud de publicación de patente de EEUU 2009/227451 describe materiales encapsulados de cambio de fase para su uso como recubrimientos de semillas. Esta descripción proporciona materiales de cambio de fase que pueden comprender ésteres derivados de ácidos con una longitud de cadena de carbono de 16 o 18.

50 Dado que una fase de un MCF es una fase líquida y otra fase es sólida, los MCF requieren un almacenamiento y contención cuidadosos durante su uso para evitar fugas. Sigue existiendo la necesidad de mejorar una o más propiedades de un material de cambio de fase para mejorar su rendimiento o facilidad de contención.

Sumario de la invención

La presente invención se basa en parte en el reconocimiento por parte del solicitante de que la presión de vapor o la volatilidad de un MCF puede ser un factor significativo en el rendimiento del MCF. Por ejemplo, un MCF con una

presión de vapor más baja tendrá una menor tendencia a evaporarse. La evaporación de un MCF puede ser indeseable debido a la creación de olores no deseados del vapor de MCF o al potencial de fuga del MCF de su contenedor (por ejemplo, bolsa, panel o cápsula) durante el uso. La velocidad de evaporación de un MCF (que es indicativa de su presión de vapor) se puede medir monitoreando la pérdida de peso del MCF a lo largo del tiempo a una temperatura establecida usando análisis termogravimétrico (TGA).

El solicitante ha observado que la velocidad de evaporación de un éster de un alcohol lineal y un ácido carboxílico lineal es inversamente proporcional al número total de átomos de carbono en el éster. Menos átomos de carbono en total dan como resultado una mayor velocidad de evaporación y viceversa. Sin embargo, el solicitante ha descubierto que el punto de fusión del éster, aunque sigue la tendencia general de aumentar el punto de fusión con el aumento de los átomos de carbono totales, no es lineal. El solicitante ha reconocido que la posición del enlace éster dentro del éster tiene un efecto mayor sobre el punto de fusión del éster que sobre la velocidad de evaporación del éster. Un enlace éster hacia un extremo del éster (por ejemplo, cuando se usa metanol, etanol, ácido metanoico o ácido etanoico en el éster) da como resultado un punto de fusión más alto que un enlace éster en la región media del éster. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el uso en una composición de MCF de un éster de un alcohol lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono es ventajoso ya que reduce la tendencia del éster a evaporarse en comparación con un éster comparativo con un punto de fusión similar que comprende un ácido o alcohol que tiene menos de 4 átomos de carbono. Esto se debe a que el éster comparativo tendrá menos átomos de carbono en total (y, por lo tanto, una mayor velocidad de evaporación) debido al efecto del enlace éster hacia el final del éster comparativo y elevando así su punto de fusión.

Vista desde un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de material de cambio de fase que comprende un éster de acuerdo con la reivindicación 1.

Visto desde un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para regular la temperatura en un entorno de acuerdo con la reivindicación 13.

Visto desde un tercer aspecto, la presente invención proporciona el uso de un éster como material de cambio de fase en un producto textil, producto de espuma, producto médico, producto electrónico, sistema de refrigeración, sistema de calefacción, ventilación y aire acondicionado (HVAC), material de embalaje o material de construcción, de acuerdo con la reivindicación 16.

Cualquier aspecto de la invención puede incluir cualquiera de las características descritas en este documento con respecto a ese aspecto de la invención o cualquier otro aspecto de la invención.

Descripción detallada del invento

Se entenderá que cualquier cantidad o límite de intervalo superior o inferior utilizado en este documento se puede combinar independientemente.

Se entenderá que, cuando se describe el número de átomos de carbono en un grupo sustituyente (por ejemplo, "C1 a C6"), el número se refiere al número total de átomos de carbono presentes en el grupo sustituyente, incluidos los presentes en cualquier grupo ramificado. Además, cuando se describe el número de átomos de carbono en, por ejemplo, ácidos grasos, esto se refiere al número total de átomos de carbono, incluido el que está en el ácido carboxílico, y cualquier presente en cualquier grupo ramificado.

Muchos de los productos químicos que se pueden usar para producir la presente invención se obtienen de fuentes naturales. Estos productos químicos suelen incluir una mezcla de especies químicas debido a su origen natural. Debido a la presencia de tales mezclas, varios parámetros definidos en este documento pueden ser un valor promedio y pueden no ser integrales.

Los compuestos se pueden denominar en este documento por sus nombres sistemáticos (por ejemplo, ácido nonanoico) o por sus nombres triviales o comunes equivalentes (por ejemplo, ácido pelargónico) de manera intercambiable y no se debe dar importancia a si se usa un nombre sistemático o un nombre trivial o común.

Ester

El éster es un éster de un alcohol lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico lineal seleccionado de ácido heptanoico, ácido nonanoico y mezclas de los mismos, en donde el número total de átomos de carbono en el éster está en el intervalo de 13 a 31.

El número total de átomos de carbono en el éster puede ser al menos 15, preferiblemente al menos 17, más preferiblemente al menos 19. El número total de átomos de carbono en el éster puede ser como máximo 29, preferiblemente como máximo 27, más preferiblemente como máximo 25, particularmente preferiblemente como máximo 23. El número total de átomos de carbono en el éster es preferiblemente de 15 a 31, más preferiblemente de 15 a 27, aún más preferiblemente de 17 a 25. El número total de átomos de carbono en el éster puede ser un número impar. Un número total impar de átomos de carbono puede ser ventajoso porque un éster con un número igual de átomos de carbono en el alcohol y el ácido (y por lo tanto un número par de átomos de carbono en total) puede tener

un punto de fusión más alto que de otro modo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que esto puede deberse a la simetría de un éster con un número igual de átomos de carbono en el alcohol y en el ácido.

Preferiblemente, el alcohol y el ácido tienen un número diferente de átomos de carbono. Esto puede ser ventajoso porque un éster con un número igual de átomos de carbono en el alcohol y el ácido puede tener un punto de fusión más alto que un éster con el mismo número total de átomos de carbono pero números diferentes en el alcohol y el ácido. La diferencia entre el número de átomos de carbono en el alcohol y el número de átomos de carbono en el ácido puede ser al menos 1, preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 3. La diferencia entre el número de átomos de carbono en el alcohol y el número de átomos de carbono en el ácido puede ser como máximo 13, preferiblemente como máximo 11, más preferiblemente como máximo 9, aún más preferiblemente como máximo 7.

Preferiblemente, el éster comprende nonanoato de decilo (también conocido como pelargonato de decilo), nonanoato de laurilo o nonanoato de cetilo, más preferiblemente el éster comprende nonanoato de laurilo.

La composición de material de cambio de fase puede comprender al menos 75% en peso del éster, preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, particularmente preferiblemente al menos 95% en peso. La composición del material de cambio de fase puede comprender como máximo 99,99% en peso del éster, preferiblemente como máximo 99,9% en peso, más preferiblemente como máximo 99% en peso, aún más preferiblemente como máximo 95% en peso.

El éster puede tener un punto de fusión de al menos -10 °C, preferiblemente al menos -5 °C, más preferiblemente al menos 0 °C, particularmente preferiblemente al menos 5 °C. El éster puede tener un punto de fusión de 50 °C como máximo, preferiblemente 40 °C como máximo, más preferiblemente 30 °C como máximo, aún más preferiblemente 25 °C como máximo, particularmente preferiblemente 20 °C como máximo. Preferiblemente, el éster tiene un punto de fusión en el intervalo de -10 °C a 50 °C, más preferiblemente de 5 °C a 25 °C. El punto de fusión puede medirse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El método DSC puede ser como se describe en este documento.

El éster puede tener un punto de fusión que sea al menos 2 °C menor, preferiblemente al menos 4 °C menor, más preferiblemente al menos 6 °C menor, pero más preferiblemente al menos 8 °C menor que un éster comparativo con el mismo número total de átomos de carbono en donde el éster comparativo es un éster metílico o etílico de un ácido carboxílico lineal.

El éster puede tener un calor de fusión latente (es decir, el calor latente de la transición de sólido a líquido) de al menos 100 J/g, preferiblemente al menos 150 J/g, más preferiblemente al menos 160 J/g, aún más preferiblemente al menos 170 J/g. La composición de MCF puede tener un calor de fusión latente de como máximo 300 J/g, preferiblemente como máximo 250 J/g, más preferiblemente como máximo 230 J/g, aún más preferiblemente como máximo 210 J/g. La composición de MCF puede tener un calor de fusión latente en el intervalo de 100 a 250 J/g, preferiblemente en el intervalo de 170 a 210 J/g. El calor latente de fusión puede medirse mediante DSC.

La volatilidad y/o la presión de vapor del éster pueden estar indicadas por la pérdida de peso de una muestra que se calienta a una temperatura constante durante un período de tiempo. La pérdida de peso puede medirse mediante análisis termogravimétrico (TGA). El método TGA puede ser como se describe en este documento. La muestra se puede colocar bajo nitrógeno durante la medición. El éster puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 6 horas de menos de 0,8% en peso, preferiblemente menos de 0,5% en peso, más preferiblemente menos de 0,2% en peso, aún más preferiblemente menos de 0,1% en peso, particularmente preferiblemente menos de 0,05% en peso. El éster puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 6 horas de al menos un 0,01% en peso.

El éster puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 12 horas de menos del 1% en peso, preferiblemente menos del 0,8% en peso, más preferiblemente menos del 0,5% en peso, aún más preferiblemente menos del 0,2% en peso, particularmente preferiblemente menos de 0,1% en peso. El éster puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 12 horas de al menos un 0,01% en peso.

Alcohol lineal

El alcohol lineal tiene al menos 4 átomos de carbono. El alcohol puede tener al menos 5 átomos de carbono, preferiblemente al menos 6, más preferiblemente al menos 7, aún más preferiblemente al menos 8, particularmente preferiblemente al menos 10. El alcohol puede tener como máximo 22 átomos de carbono, preferiblemente como máximo 20, más preferiblemente como máximo 18, aún más preferiblemente como máximo 16, particularmente preferiblemente como máximo 14. Preferiblemente, el alcohol tiene de 6 a 22 átomos de carbono, más preferiblemente de 8 a 20, aún más preferiblemente de 10 a 18.

El alcohol lineal puede ser un alcohol graso. El alcohol lineal se puede seleccionar entre alcohol butílico, alcohol pentílico, alcohol hexílico, alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol nonílico, alcohol decílico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol tridecílico, alcohol miristílico, alcohol pentadecílico, alcohol cetílico, alcohol heptadecílico, alcohol estearílico, alcohol, alcohol nonadecílico, alcohol araquidílico, alcohol heneicosílico, alcohol behenílico y mezclas de los mismos, preferiblemente el alcohol lineal se selecciona entre alcohol decílico, alcohol laurílico, alcohol

miristílico, alcohol cetílico y mezclas de los mismos, particularmente seleccionados entre alcohol laurílico, alcohol miristílico y mezclas de los mismos, más preferiblemente, el alcohol lineal es alcohol laurílico.

Ácido carboxílico lineal

- 5 El ácido carboxílico lineal se selecciona de ácido heptanoico, ácido nonanoico y mezclas de los mismos, y más preferiblemente el ácido es ácido nonanoico.

Composición de MCF

- 10 La composición del material de cambio de fase puede comprender un componente adicional seleccionado de un agente nucleante, un estabilizador térmico, un antioxidante, un retardante del fuego, un agente estructurante, un ácido graso, un alcohol graso y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el componente adicional se selecciona de un agente nucleante, un agente estructurante, un ácido graso, un alcohol graso y mezclas de los mismos.

- 15 Puede ser necesario un agente nucleante para evitar el subenfriamiento de la composición de MCF. El agente nucleante se puede seleccionar entre un ácido graso, un alcohol graso, una amida grasa, una parafina, un poliéter y mezclas de los mismos. El agente nucleante puede ser una cera. El agente nucleante se puede seleccionar de cera de escualano, behenato de behenilo, ácido esteárico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido behénico, alcohol estearílico, estearamida, cera de abejas, cera montana, dicalita, grafito, sílice pirógena, sílice precipitada, dihidrógeno fosfato de potasio, sulfato de calcio y mezclas de los mismos.

- 20 Puede ser necesario un estabilizador térmico para prevenir o retardar la descomposición o isomerización inducida térmicamente de la composición de MCF. En particular, un estabilizador térmico puede prevenir o retrasar la formación de productos o isómeros de menor peso molecular que resultan de la descomposición o isomerización inducida térmicamente del éster. El estabilizador térmico se puede seleccionar entre fosfitos, fosfonitos, ésteres de fosfato y mezclas de los mismos.

- 25 Puede ser necesario un antioxidante para prevenir o retrasar la oxidación de la composición de MCF. En particular, un antioxidante puede prevenir o retardar la formación de productos resultantes de la reacción del éster con oxígeno atmosférico o con radicales libres de oxígeno, productos que pueden incluir, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, ácidos, peróxidos o agua. El antioxidante se puede seleccionar de antioxidantes fenólicos, antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente, antioxidantes tioéter y mezclas de los mismos.

- 30 Es posible que se requiera un retardante de fuego por motivos de seguridad contra incendios o para cumplir con las normas de seguridad contra incendios para algunos usos de la composición de MCF. El retardante del fuego se puede seleccionar entre un hidrocarburo halogenado, un éster de fosfato y mezclas de los mismos. El retardante del fuego se puede seleccionar entre cloroparafina, bromooctadecano, bromopentadecano, bromononadecano, bromoeicosano, bromodocosano y mezclas de los mismos. Otros posibles retardadores de llama incluyen óxido de bis(pentabromofenilo) o óxido de bis(tetrabromofenilo).

- 35 Puede ser necesario un agente estructurante para ayudar a contener la composición de MCF. La composición de MCF puede cambiar de sólido a líquido y viceversa muchas veces durante el uso, y el agente estructurante puede añadir estructura al MCF líquido para que sea más fácil de contener. El agente estructurante puede ser un gelificante. El agente estructurante se puede seleccionar entre polímeros estructurantes, polímeros gelificantes, polímeros tixotrópicos y mezclas de los mismos. El agente estructurante se puede seleccionar entre poliamidas, poliuretanos, poliéteres, poliacrilatos y copolímeros y mezclas de los mismos.

- 40 La composición del material de cambio de fase puede comprender al menos 0,01% en peso del componente adicional, preferiblemente al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 1% en peso. La composición de material de cambio de fase puede comprender como máximo 10% en peso del componente adicional, preferiblemente como máximo 5% en peso, más preferiblemente como máximo 2% en peso, particularmente preferiblemente como máximo 1% en peso. La composición de material de cambio de fase puede comprender en el intervalo de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,01 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 5% en peso del componente adicional. En una realización, la composición de MCF puede consistir esencialmente en el éster de la invención. Preferiblemente, la composición de MCF consiste en el éster y el componente adicional.

- 50 La composición de MCF puede tener un punto de fusión de al menos -10 °C, preferiblemente al menos -5 °C, más preferiblemente al menos 0 °C, particularmente preferiblemente al menos 5 °C. La composición de MCF puede tener un punto de fusión de como máximo 50 °C, preferiblemente como máximo 40 °C, más preferiblemente como máximo 30 °C, aún más preferiblemente como máximo 25 °C, particularmente preferiblemente como máximo 20 °C. Preferiblemente, la composición de MCF tiene un punto de fusión en el intervalo de -10 °C a 50 °C, más preferiblemente de 5 °C a 25 °C. El punto de fusión puede medirse mediante DSC.

- 55 La composición de MCF puede tener un calor de fusión latente (es decir, el calor latente de la transición de sólido a líquido) de al menos 100 J/g, preferiblemente al menos 150 J/g, más preferiblemente al menos 160 J/g, aún más preferiblemente al menos 170 J/g. La composición de MCF puede tener un calor de fusión latente de como máximo 300 J/g, preferiblemente como máximo 250 J/g, más preferiblemente como máximo 230 J/g, aún más preferiblemente como

máximo 210 J/g. La composición de MCF puede tener un calor de fusión latente en el intervalo de 100 a 250 J/g, preferiblemente en el intervalo de 170 a 210 J/g. El calor latente de fusión puede medirse mediante DSC.

La composición de MCF puede tener una temperatura de cristalización de al menos -15 °C, preferiblemente al menos -10 °C, más preferiblemente al menos -5 °C, aún más preferiblemente al menos 0 °C. La composición de MCF puede tener una temperatura de cristalización de como máximo 45 °C, preferiblemente como máximo 35 °C, más preferiblemente como máximo 30 °C, particularmente preferiblemente como máximo 25 °C. Preferiblemente, la composición de MCF tiene una temperatura de cristalización en el intervalo de -15 °C a 45 °C, más preferiblemente de 0 °C a 25 °C. La temperatura de cristalización puede medirse mediante DSC.

La diferencia entre el punto de fusión y la temperatura de cristalización de la composición de MCF puede ser menor de 10 °C, preferiblemente menor de 8 °C, más preferiblemente menor de 6 °C.

La volatilidad y/o la presión de vapor de la composición de MCF se pueden indicar mediante la pérdida de peso de una muestra de la composición de MCF que se calienta a una temperatura constante durante un período de tiempo. La pérdida de peso puede medirse mediante TGA. La muestra se puede colocar bajo nitrógeno durante la medición. La composición de MCF puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 6 horas de menos del 0,8% en peso, preferiblemente menos del 0,5% en peso, más preferiblemente menos del 0,2% en peso, aún más preferiblemente menos del 0,1% en peso, particularmente preferiblemente menos del 0,05% en peso. La composición de MCF puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 6 horas de al menos 0,01% en peso.

La composición de MCF puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 12 horas de menos del 1% en peso, preferiblemente menos del 0,8% en peso, más preferiblemente menos del 0,5% en peso, aún más preferiblemente menos del 0,2% en peso, particularmente preferiblemente menos del 0,1% en peso. La composición de MCF puede tener una pérdida de peso después de calentar a 40 °C durante 12 horas de al menos 0,01% en peso.

Partícula de MCF

La composición del material de cambio de fase se puede encapsular, preferiblemente microencapsular. Varios sistemas de encapsulación poliméricos adecuados producen partículas que comprenden una cubierta polimérica que rodea un material de núcleo. Por tanto, en una realización, la presente invención proporciona una partícula de material de cambio de fase que comprende una cubierta polimérica que rodea un núcleo de la composición de material de cambio de fase del primer aspecto de la invención. La partícula de MCF puede ser una composición de MCF encapsulada. La partícula de MCF puede ser una composición de MCF microencapsulada. El uso de la composición de MCF de la invención puede significar que la cubierta polimérica puede tener una permeabilidad menor que la que se requeriría con un MCF comparativo debido a la menor presión de vapor y/o volatilidad de la composición de MCF de la invención. Esto puede significar que la cubierta polimérica puede tener una pared más delgada que la requerida.

El material de cubierta polimérico de la partícula de MCF se puede seleccionar entre poliamidas, poliaminas, poliimidas, poliacrílicos, policarbonatos, polidienos, poliepoxis, poliésteres, poliéteres, polifluorocarbonos, polímeros de formaldehído, polímeros naturales, poliolefinas, polifenilenos, polímeros que contienen silicio, polivinuretanos, poliacetales, poliacrilatos y copolímeros y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el material de cubierta polimérico es un polímero termoendurecible, porque estos tienen una buena estabilidad al envejecimiento. Para los fines de la presente invención, los polímeros termoendurecibles son materiales de cubierta que no se ablandan, sino que se descomponen a altas temperaturas.

Preferiblemente, la cubierta polimérica se selecciona entre resinas de formaldehído, poliureas, poliuretanos, poliacrílicos, poliacrilatos y copolímeros y mezclas de los mismos.

Las resinas de formaldehído preferidas son resinas de urea-formaldehído, resinas de urea-resorcinol-formaldehído, resinas de urea-melamina y resinas de melamina-formaldehído. Se prefieren igualmente los éteres de alquilo C1-C4, en particular los éteres metílicos, de estas resinas de formaldehído y también sus mezclas con estas resinas de formaldehído. Son especialmente preferentes las resinas de melamina-formaldehído y/o sus metiléteres. Los procesos de microencapsulación que utilizan resinas de formaldehído son generalmente conocidos.

También son adecuadas las cubiertas poliméricas que comprenden poliureas y poliuretanos. Las paredes de la cápsula se forman por reacción de reactivos que portan grupos NH₂ o grupos OH con diisocianatos y/o poliisocianatos. Ejemplos de isocianatos adecuados son etilendiisocianato, tetrametileno 1,4-diisocianato, hexametileno 1,6-diisocianato y tolieno 2,4- y 2,6-diisocianato.

Se da preferencia a las partículas de MCF (por ejemplo, microcápsulas) en las que la cubierta polimérica es un poliacrílico y/o poliacrilato, por ejemplo, un polímero de éster (met)acrílico reticulado.

La cubierta polimérica se puede producir mediante polimerización interfacial. La cubierta polimérica se puede producir polimerizando uno o más monómeros seleccionados entre (met)acrílicos, (met)acrilatos, monómeros de vinilo, monómeros de alilo y mezclas de los mismos. Los monómeros pueden comprender ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato de metilo.

Producto de MCF

En una realización, la invención proporciona un producto MCF que comprende un recipiente, preferiblemente un recipiente sellado, y una composición de MCF del primer aspecto de la invención contenida dentro del recipiente. El uso de la composición de MCF de la invención puede significar que el recipiente puede tener una permeabilidad menor que la que se requeriría con un MCF comparativo debido a la menor presión de vapor y/o volatilidad de la composición de MCF de la invención. Esto puede significar que el recipiente puede tener una pared más delgada que la requerida (es decir, el recipiente puede pesar menos) o que el recipiente se puede fabricar con un material o método de sellado diferente (por ejemplo, más barato).

El recipiente puede ser de metal o plástico, preferiblemente plástico. El recipiente puede estar hecho de un plástico seleccionado entre poliamidas, poliaminas, poliimidas, poliácridicos, policarbonatos, polidienos, poliepóxidos, poliésteres, poliéteres, polifluorocarbonos, polímeros de formaldehído, polímeros naturales, poliolefinas, poliolefinas fluoradas, polifenilenos, polímeros que contienen polivinilano, poliacetales, poliácridatos y copolímeros y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el plástico se selecciona de poliolefinas, polivinilos, poliésteres y copolímeros y mezclas de los mismos. El recipiente puede estar hecho de un metal seleccionado de acero, aluminio, titanio, magnesio y aleaciones de los mismos, preferiblemente el metal se selecciona de aluminio y aleaciones de los mismos.

El recipiente puede ser rígido o flexible. El recipiente se puede seleccionar entre un tubo, una varilla, una bolsa o un panel, preferiblemente una bolsa o un panel. Preferiblemente, el recipiente es una bolsa flexible. El contenedor puede ser un panel rígido.

El producto MCF se puede incorporar a un producto textil (por ejemplo, una prenda de vestir), un producto de espuma (por ejemplo, un colchón), un producto médico (por ejemplo, un recipiente para tejido humano o animal), un producto electrónico (por ejemplo, una placa de circuito impreso o una batería), sistema de refrigeración (por ejemplo, un frigorífico o congelador), sistema de calefacción, ventilación y aire acondicionado (HVAC), material de embalaje o material de construcción. El producto MCF se puede usar en la regulación de la temperatura de un cuerpo humano o animal o parte del mismo.

En una realización, la invención proporciona un producto textil, producto de espuma, producto médico, producto electrónico, sistema de refrigeración, sistema HVAC, material de embalaje o material de construcción que comprende la composición de MCF del primer aspecto de la invención. La composición de MCF se puede incorporar en un producto de MCF o una partícula de MCF como se describe en este documento.

Método de regulación de la temperatura

Visto desde el segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para regular la temperatura en un entorno que comprende las etapas de: proporcionar en el entorno una cantidad de una composición de material de cambio de fase que comprende un éster de un alcohol lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico lineal seleccionado entre ácido heptanoico, ácido nonanoico y mezclas de los mismos, en donde el número total de átomos de carbono en el éster está en el intervalo de 13 a 31; y almacenar o liberar energía térmica en la composición del material de cambio de fase mediante la transferencia de energía térmica entre el entorno y la composición del material de cambio de fase, tal que la temperatura del entorno se regule durante un período de tiempo.

El período de tiempo puede ser de al menos 1 minuto, preferiblemente de al menos 15 minutos, más preferiblemente de al menos 30 minutos, aún más preferiblemente de al menos 1 hora. El período de tiempo puede ser como máximo 7 días, preferiblemente como máximo 3 días, más preferiblemente como máximo 24 horas, aún más preferiblemente como máximo 12 horas.

La transferencia de energía térmica entre el entorno y la composición del material de cambio de fase se puede usar en la regulación de temperatura de un material sensible al calor o al frío ubicado dentro del entorno. El material sensible al calor o al frío se puede seleccionar de una parte de un cuerpo humano o animal (ya sea como un cuerpo vivo o como tejido, por ejemplo, un órgano para trasplante), una planta, un alimento, una bebida, un medicamento o un circuito electrónico. Preferiblemente, el material sensible al calor o al frío es parte de un cuerpo humano o animal.

Uso del éster como MCF

Visto desde el tercer aspecto, la invención proporciona el uso de un éster de un alcohol lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico lineal seleccionado entre ácido heptanoico, ácido nonanoico y mezclas de los mismos, en donde el número total de átomos de carbono en el éster está en el intervalo de 13 a 31 como un material de cambio de fase en un producto textil, producto de espuma, producto médico, producto electrónico, sistema de refrigeración, sistema HVAC, material de embalaje o material de construcción. Preferiblemente, el uso es en un producto textil, producto de espuma o material de embalaje, más preferiblemente en un producto textil o un producto de espuma. Preferiblemente, el éster se incorpora en una composición de MCF del primer aspecto de la invención.

Cualquiera o todas las características descritas, y/o cualquiera o todas las etapas de cualquier método o proceso descrito en este documento, se pueden usar en cualquier aspecto de la invención.

Ejemplos

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

- 5 Se entenderá que todos los procedimientos de prueba y los parámetros físicos descritos en este documento se han determinado a presión atmosférica y temperatura entorno (es decir, aproximadamente 20 °C), a menos que se indique lo contrario en este documento o que se indique lo contrario en los métodos y procedimientos de prueba referenciados. Todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

Métodos de prueba

En esta especificación, se han utilizado los siguientes métodos de prueba:

- 10 (i) Se realizó calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando una máquina Mettler-Toledo (módulo DSC822-LT) y el software de control y análisis proporcionado por Mettler-Toledo.
- (ii) El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando una máquina Mettler-Toledo (módulo TGA/SDTA851) y el software de control y análisis proporcionado por Mettler-Toledo.
- (iii) El índice de acidez se define como el número de mg de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar el ácido libre en 1 g de muestra, y se midió mediante valoración directa con una solución estándar de hidróxido de potasio.

15 Materiales usados

Los materiales utilizados en los siguientes ejemplos se identifican como sigue:

- Alcohol decílico
- Alcohol laurílico
- Alcohol cetílico

20 • Ácido nonanoico

- Miristato de etilo
- Hexadecano
- Isopentadecano
- Parafol 16-97 (TM) - ex Sasol - que comprende un mínimo de 97% en peso de n-hexadecano

25 Ejemplo 1

- Un éster de nonanoato de laurilo para usar en una composición de material de cambio de fase de la invención se sintetiza como sigue. Se pesan 198,60 g de alcohol laurílico y 190,01 g de ácido nonanoico en un vaso de vidrio equipado con condensador. La mezcla se calienta a la temperatura de reacción (225 °C) y el agua de reacción se condensa. Se utiliza una columna de relleno para evitar pérdidas a través del condensador. La reacción se continúa hasta que el índice de acidez <18 mg KOH/g. El exceso de ácido se elimina aplicando vacío al sistema de reacción y calentándolo a la temperatura de destilación (a 5 mbar aprox. 180 °C) hasta que se alcanza un índice de acidez <12 mg KOH/g. Cuando se destila el ácido, se purga nitrógeno para liberar el vacío y se enfría el producto (nonanoato de laurilo). El éster también se puede preparar con un exceso de alcohol y luego eliminar el exceso de alcohol.
- 30

Ejemplo 2

- 35 Se prepararon ésteres de nonanoato de decilo y nonanoato de cetilo usando alcohol decílico y alcohol cetílico en lugar de alcohol laurílico usando un método similar al del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Los ésteres de los Ejemplos 1 y 2 se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando una máquina Mettler-Toledo DSC 822 y el software de control y análisis proporcionado por Mettler-Toledo como sigue:

- 40 Módulo: DSC822-LT, 26.05.2010 13:28:24

Evaluación: software STAR-e versión 10.00

Los escaneos DSC para nonanoato de decilo y laurilo consisten en un segmento de enfriamiento y calentamiento a través del cambio de fase de líquido a sólido y viceversa a una velocidad de 1 °C/min para la determinación real del

calor latente y la temperatura de cambio de fase. El escaneo DSC para nonanoato de cetilo consiste en un segmento de calentamiento primario a una velocidad de 5 °C/min para fundir el éster, seguido de un segmento de enfriamiento y calentamiento a través del cambio de fase de líquido a sólido y viceversa a una velocidad de 1 °C/min para la determinación real del calor latente y la temperatura de cambio de fase. Los resultados de las pruebas DSC se dan en la Tabla 1 a continuación.

La Tabla 1 también incluye datos de DSC para las muestras comparativas: miristato de etilo, Parafol 16-97 (que comprende un mínimo de 97% en peso de n-hexadecano) y una mezcla de n-Hexadecano e iso-pentadecano.

Tabla 1

Muestra	Átomos de carbono totales	Punto de fusión [°C]	Calor latente de fusión [J/g]	Temperatura de cristalización [°C]	Calor latente de cristalización [J/g]
Nonanoato de decilo	19	6,8	175,4	2,7	-174,6
Nonanoato de laurilo	21	15,0	187,4	9,7	-185,0
Nonanoato de cetilo	25	24,7	193,2	22,1	-190,0
Miristato de etilo (comparativo)	16	14,0	187,7	5,65	-187
Parafol 16-97 (comparativo)	16	18,5	225,3	16,9	-229,1
Mezcla del 92% de n-hexadecano más 7% de iso-pentadecano (comparativo)	16/15	17,3	196,0	14,8	-197,6

Puede verse en la Tabla 1 que los puntos de fusión de las muestras comparativas de hidrocarburos C16 son alrededor de 17-18 °C y el punto de fusión del éster comparativo C16 (miristato de etilo) es 14 °C. Estos puntos de fusión están cerca del éster C21 de la invención (nonanoato de laurilo) que tiene un punto de fusión de 15 °C pero tiene 5 átomos de carbono adicionales en total. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el enlace éster que se encuentra en la región media del éster de nonanoato de laurilo C21 significa que su punto de fusión se reduce de modo que es comparable con el punto de fusión del éster comparativo C16 que usa un alcohol etílico y por lo tanto, un enlace éster hacia el final de la molécula.

Ejemplo 4

Se analizó una selección de las muestras de la Tabla 1 mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) utilizando una máquina Mettler-Toledo TGA/SDTA851 y el software de control y análisis proporcionado por Mettler-Toledo como sigue.

Para la prueba de 6 horas:

Método: isoT40_6h_T = 40_N2 = 30

dt 30,00 s

[1] 40.0 °C, 360,00 min, N2 30,0 ml/min

Sincronización habilitada

Módulo: TGA/SDTA851, 26.05.2010 13:32:22

Para la prueba de 12 horas:

Método: isoT40_12h_T = 40_N2 = 30

dt 30,00 s

[1] 40.0 °C, 720,00 min, N2 30,0 ml/min

Sincronización habilitada

Módulo: TGA/SDTA851, 26.05.2010 13:32:22

5 Las muestras se calentaron a 40 °C durante 12 horas bajo nitrógeno y se midió la pérdida de peso de las muestras a las 6 horas y 12 horas. Los resultados se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Pérdida de peso a 40 °C después de 6 h [% en peso]	Pérdida de peso a 40 °C después de 12 h [% en peso]
Nonanoato de laurilo	0,045	0,055
Miristato de etilo (comparativo)	0,29	Sin datos
Parafol 16-97 (comparativo)	0,92	1,68
Mezcla del 92% de n-hexadecano más 7% de iso-pentadecano (comparativo)	1,15	Sin datos

10 Puede verse en la Tabla 2 que el nonanoato de laurilo tiene una pérdida de peso significativamente menor durante 6 y 12 horas que todas las muestras comparativas. Las muestras de hidrocarburos pierden más peso, es decir, tienen la velocidad de evaporación más alta y, por lo tanto, son las más volátiles. El miristato de etilo tiene menos pérdida de peso que los hidrocarburos pero aún mucho más que el nonanoato de laurilo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los 5 átomos de carbono adicionales en total en el nonanoato de laurilo contribuyen a su menor velocidad de evaporación en comparación con las muestras de MCF comparativas que tienen un punto de fusión similar.

15 Después de 12 horas, el nonanoato de laurilo todavía tiene una pérdida de peso menor que el miristato de etilo después de 6 horas.

Debe entenderse que la invención no se debe limitar a los detalles de las realizaciones anteriores, que se describen sólo a modo de ejemplo. Son posibles muchas variaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de material de cambio de fase que comprende un éster de un alcohol lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico lineal seleccionado de ácido heptanoico, ácido nonanoico y mezclas de los mismos, en donde el número total de átomos de carbono en el éster está en el intervalo de 13 al 31.
- 5 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el alcohol y el ácido tienen un número diferente de átomos de carbono.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el alcohol tiene de 6 a 22 átomos de carbono.
4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el alcohol se selecciona entre alcohol decílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico y mezclas de los mismos.
- 10 5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el éster comprende nonanoato de laurilo.
6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende un componente adicional seleccionado entre un agente nucleante, un estabilizador térmico, un antioxidante, un retardante del fuego, un agente estructurante, un ácido graso, un alcohol graso y mezclas de los mismos.
- 15 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el componente adicional se selecciona entre un agente nucleante, un agente estructurante, un ácido graso, un alcohol graso y mezclas de los mismos.
8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el éster tiene un punto de fusión que es al menos 2 °C menor que un éster comparativo con el mismo número total de átomos de carbono en donde el éster comparativo es un éster metílico o etílico de un ácido carboxílico lineal.
- 20 9. Un producto de material de cambio de fase que comprende un recipiente sellado y una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior contenida dentro del recipiente.
10. Un producto de material de cambio de fase de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el recipiente es una bolsa o un panel.
11. Una partícula de material de cambio de fase que comprende una cubierta polimérica que rodea un núcleo de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 25 12. Un producto textil, producto de espuma, producto médico, producto electrónico, sistema de refrigeración, sistema de calefacción, ventilación y aire acondicionado (HVAC), material de embalaje o material de construcción que comprende un producto de material de cambio de fase de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 o un material de cambio de fase. partícula de acuerdo con la reivindicación 11.
- 30 13. Un método para regular la temperatura en un entorno que comprende las etapas de:
proporcionar en el entorno una cantidad de una composición de material de cambio de fase que comprende un éster de un alcohol lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico lineal seleccionado entre ácido heptanoico, ácido nonanoico y mezclas de los mismos, en donde número total de átomos de carbono en el éster está en el intervalo de 13 a 31; y
- 35 almacenar o liberar energía térmica en la composición del material de cambio de fase mediante la transferencia de energía térmica entre el entorno y la composición del material de cambio de fase, tal que la temperatura del entorno se regule durante un período de tiempo.
14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la transferencia de energía térmica entre el entorno y la composición del material de cambio de fase se utiliza en la regulación de la temperatura de un material sensible al calor o al frío ubicado dentro del entorno.
- 40 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el material sensible al calor o al frío es parte de un cuerpo humano o animal.
16. El uso de un éster de un alcohol lineal que tiene al menos 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico lineal seleccionado entre ácido heptanoico, ácido nonanoico y mezclas de los mismos, en donde el número total de átomos de carbono en el éster está en el intervalo de 13 a 31 como un material de cambio de fase en un producto textil, producto de espuma, producto médico, producto electrónico, sistema de refrigeración, sistema HVAC, material de embalaje o material de construcción.
- 45