

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 678**

21 Número de solicitud: 202330100

51 Int. Cl.:

C09K 5/06	(2006.01)	C07C 69/02	(2006.01)
C09K 5/14	(2006.01)	C11C 3/00	(2006.01)
F28D 20/02	(2006.01)	C11B 9/00	(2006.01)
B01F 23/41	(2012.01)	B01F 101/40	(2012.01)
B01F 23/50	(2012.01)		
C07C 9/14	(2006.01)		
C07C 31/125	(2006.01)		
C07C 53/126	(2006.01)		

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:
10.02.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:
17.09.2024

71 Solicitantes:
UNIVERSIDAD DE HUELVA (100.0%)
C/ Dr. Cantero Cuadrado, 6
21071 Huelva (Huelva) ES

72 Inventor/es:
TENORIO ALFONSO, Adrian;
NAVARRO DOMINGUEZ, Francisco Javier;
PARTAL LOPEZ, Pedro;
MARTINEZ BOZA, Francisco Jose;
CUADRI VEGA, Antonio Abad;
MARTIN ALFONSO, Mª Jose y
DELGADO SANCHEZ, Clara

74 Agente/Representante:
RODRÍGUEZ QUINTERO, José

54 Título: **Emulsiones anhidras de materiales de cambio de fase para el almacenamiento y transporte de energía térmica fría**

57 Resumen:

Emulsiones anhidras de materiales de cambio de fase para el almacenamiento y transporte de energía térmica fría.

La presente invención comprende la formulación y el método de preparación de Emulsiones de Materiales de Cambio de Fase (EMCF) anhidras evitando el uso de refrigerantes sintéticos, materiales anticongelantes, o diversas técnicas de encapsulación, presentando funcionalidades mejoradas para los procesos de transporte y almacenamiento de energía térmica fría en el rango de temperaturas de 15 a -80°C. En las EMCFs propuestas los Materiales de Cambio de Fase (1-80% en peso), se encuentran dispersos en medio no acuoso (20-99% en peso) y estabilizados por micro o nanopartículas tipo Pickering o emulsionantes no iónicos (0.01-10% en peso).

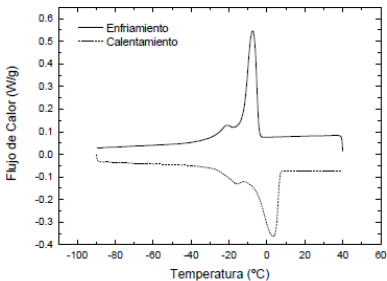


FIGURA 1

DESCRIPCIÓN**Emulsiones anhidras de materiales de cambio de fase para el almacenamiento y transporte de energía térmica fría**

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la formulación y el método de preparación de emulsiones anhidras de materiales de cambio de fase para el almacenamiento y transporte de energía térmica fría. Los sistemas formulados contienen una fase no acuosa (oleosa) continua donde se dispersan materiales con temperaturas de cambio de fase inferiores a la temperatura ambiente, fundamentalmente estabilizadas por emulsionantes no iónicos o por micro o nanopartículas tipo Pickering (capaces de estabilizar una emulsión mediante su adsorción de en la interfase, evitando la coalescencia de las gotas).

15 **Estado de la técnica**

Los materiales de cambio de fase (MCF) que se emplean en el diseño de dispersiones son sustancias que experimentan un cambio de estado o cambio de fase (fundamentalmente *sólido/líquido* aunque también *sólido-sólido*) en condiciones de temperatura constante, con un intercambio entálpico elevado. Si bien son más conocidas sus aplicaciones a alta temperatura, estos materiales también han resultado de especial interés en los procesos de almacenamiento y transporte de energía térmica fría, como pueden ser en las cadenas de frío industrial, aire acondicionado, refrigeración, congelación, etc., debido a los elevados calores latentes asociados a tales transiciones.

Por otro lado, el acoplamiento de los sistemas de producción de frío a redes centralizadas de alta capacidad o equipos que empleen energías renovables de funcionamiento discontinuo, hacen necesario el desarrollo de nuevos materiales fluidos que permitan una alta densidad energética y capacidad de transportar la energía térmica fría. Esta situación se ve agravada con el uso extensivo de energías renovables, cuya producción continua resulta supeditada a unas condiciones climatológicas adecuadas, favoreciendo la discrepancia entre la demanda y el consumo energético. A este respecto, el empleo de MCFs representa una herramienta de gran utilidad ya que permite mitigar tal desigualdad a través del almacenamiento de la energía térmica fría producida en picos de alta capacidad de producción o bajo coste de la energía, permaneciendo disponible para su uso en el transcurso de las horas punta de elevado consumo energético.

Tradicionalmente, el almacenamiento industrial y transporte de energía térmica a baja temperatura se ha llevado a cabo a través de acumuladores de frío o disoluciones o lechadas acuosas de hielo como material de cambio de fase, al representar la alternativa más rentable y respetuosa con el medio ambiente. Así, se puede encontrar una amplia variedad de patentes en las que se proponen disoluciones acuosas que permiten disminuir la temperatura de congelación del agua, que se detallan a continuación.

En la patente de invención CN101372613A se propone el uso de soluciones acuosas de sales orgánicas de sodio y glicerina, con un elevado contenido en agua oscilando en el intervalo del 60% al 80% en peso, para aplicaciones a bajas temperaturas (-10 a -23 °C).

10 Por su parte, la patente CN104830283A desarrolla disoluciones de materiales de cambio de fase con una alta capacidad de almacenamiento de energía (≈ 260 kJ/kg) en el intervalo de temperaturas comprendido entre -20 y -25 °C, basados en mezclas de cloruro de sodio, tetraborato de sodio, benzoato de sodio, polivinil alcohol y agua con unas concentraciones en peso de 5-18%, 1%, 2%, 4-17% y 74%, respectivamente.

15 Asimismo, la patente de invención GB2587070A propone mezclas de cloruro de litio (30-40%) y agua (70-60%), junto con diversos aditivos y agentes de nucleación ($<7\%$), con un intervalo de temperaturas objetivo de entre -80 y -40 °C. Por otra parte, la patente EP0431555B1 permite extender el intervalo de temperaturas de aplicación a valores inferiores a -80 °C, a través de la mezcla de agua con al menos un 80% en peso de etanol.

20 No obstante, estos sistemas acuosos presentan determinadas limitaciones, entre las que destacan el elevado sobreenfriamiento, volatilidad y separación de fases, toxicidad de componentes, etc. Además, estas disoluciones pueden presentar problemas de su capacidad para ser transportadas por bombeo por debajo de la temperatura de cristalización, lo cual limita su utilización como líquidos refrigerantes para aplicación a bajas temperaturas.

25 A este respecto, si bien los MCFs permiten garantizar un almacenamiento de energía térmica fría de un modo más sostenible y eficiente, deben satisfacer unos criterios mínimos en lo referente a sus propiedades termofísicas y de transporte con el objeto de alcanzar un máximo rendimiento. De este modo, una alternativa a las disoluciones acuosas anteriores es la tecnología de micro o nanoencapsulación de los MCFs y su posterior suspensión en un líquido

30 portador, formando las conocidas como Suspensiones de Cambio de Fase (SCF). De esta forma, el desarrollo de estas dispersiones se basa en un proceso previo de formación del encapsulado del MCF. Así, existen patentes que plantean la polimerización del monómero metacrilato de metilo a través de diversas técnicas, ya sea mediante el uso de un reactor de fotopolimerización (WO2017040699A1) o gracias a la adición de azobisisobutironitrilo como

35 iniciador del proceso de polimerización (CN104650816A), consiguiendo así encapsular los

MCFs con aplicación potencial en condiciones de bajas temperaturas, al mismo tiempo que mantienen unas propiedades satisfactorias de la fase continua.

Sin embargo, la encapsulación de MCFs presenta ciertos inconvenientes como el alto coste y la complejidad de los procesos de encapsulación, la reducida conductividad térmica de la cubierta de las cápsulas y la menor densidad de almacenamiento de energía, así como los largos tiempos necesarios para una adecuada transferencia de calor. A raíz de esto, se han desarrollado Emulsiones acuosas de Materiales con Cambio de Fase (EMCF). Éstas son sistemas multifásicos donde los MCFs se encuentran dispersos en agua como fase continua, empleando un agente estabilizante (tensioactivos o partículas sólidas tipo Pickering). Las partículas Pickering son sólidos micro o nanométricos (típicamente en el intervalo entre 2 nm a 5µm) capaces de estabilizar una emulsión mediante su adsorción en la interfase, formando una barrera mecánica que evita la coalescencia de las gotas. En general, para una estabilización eficaz, el tamaño de las partículas Pickering debe ser al menos un orden inferior en magnitud al tamaño objetivo de las gotas de la emulsión y por tanto se prefieren partículas nanométricas.

Las EMCFs permiten, por lo tanto, combinar la elevada densidad de almacenamiento de los MCFs, junto con un bajo coste de fabricación, la simplicidad de la producción y la menor resistencia térmica de la interfase MCF-fluido portador, al mismo tiempo que mantienen unas adecuadas propiedades de fluidez, con independencia del estado de agregación del MCF. Por estos motivos, patentes de invención como las EP2127737A2 o CN109777366A, pretenden mejorar las propiedades térmicas y de flujo de EMCFs de base acuosa, lográndose reducir en el último caso (CN109777366A) el grado de sobreenfriamiento a valores de entre 1-2 K mediante la adición de sales inorgánicas solubles en agua como material anticongelante, localizándose la temperatura de transición *sólido-líquido* en el intervalo de -30 y 0 °C. Por otra parte, la patente CN108003840A presenta un nuevo método que permite producir EMCFs de base acuosa, caracterizadas por un tamaño de partícula altamente uniforme, un mejorado rendimiento, y elevada capacidad de almacenamiento energético.

Además de los casos anteriores, se pueden encontrar una serie de patentes en las que se estabilizan EMCFs con partículas sólidas, dando lugar a las emulsiones tipo Pickering (CN109925985A, CN105964197A, CN108359411A, CN110215885A, CN106367031A). Estas emulsiones son empleadas como bases para la preparación los recubrimientos de las microcápsulas de MCF, empleando la polimerización de la emulsión, polimerización in situ o reacción sol-gel, entre otras metodologías. Asimismo, en CN103752234A se propone la incorporación de óxido de grafeno modificado como agente estabilizante de las EMCFs,

realizando un proceso de encapsulación del MCF por medio de un cambio de pH (2-3) a través de la adición de ácido sulfúrico.

5 Como se puede deducir de los párrafos anteriores, actualmente las patentes contemplan EMCFs en las que el agua típicamente actúa como fluido portador, no tan sólo a temperaturas medias, como es el caso de la invención KR20220021956A, sino también a bajas temperaturas, empleando soluciones de compuestos que disminuyan su punto de congelación.

10 Finalmente, en relación con la presente invención, en muchas ocasiones y especialmente cuando la presencia de agua es indeseada, se puede sustituir la fase acuosa por otra de naturaleza oleosa fluida, formando emulsiones anhidras, entre las cuales están las emulsiones aceite en aceite. Así, una gran cantidad de invenciones han desarrollado estas emulsiones anhidras para aplicación en las industrias cosmética y/o farmacéutica (US20140194535A1, WO2003002083A2, WO2016130519A1, EP0107085B1). Sin embargo, no se tiene constancia de invenciones en las cuales se formulen emulsiones anhidras, por ejemplo, aceite en aceite, 15 donde la fase dispersa está formada por un MCF.

Por todo ello, como consecuencia de las limitaciones técnicas previamente detalladas asociadas a los sistemas fundamentalmente acuosos, es objeto de la presente invención el desarrollo de emulsiones de materiales de cambio de fase anhidras, estabilizadas con partículas sólidas o emulsionantes no iónicos, con el fin de almacenar y transportar energía 20 térmica fría en condiciones de bajas temperaturas. La presente invención permite superar las limitaciones de temperaturas de servicio, impuestas por los puntos de congelación y ebullición del agua, que presentan las emulsiones de base acuosa indicadas previamente en el estado de la técnica. De esta forma, las formulaciones de emulsiones anhidras de materiales de cambio de fase que se proponen, permiten ampliar el intervalo de aplicación a bajas 25 temperaturas hasta los -80°C evitando el uso de refrigerantes sintéticos, materiales anticongelantes, así como de técnicas de micro o nanoencapsulación, y presentando funcionalidades mejoradas para los procesos de transporte y/o almacenamiento de frío industrial.

30 “Fase no acuosa” significa una fase continua oleosa, es decir que comprende aceite de naturaleza orgánica o inorgánica, o mixta inorgánica-orgánica (por ejemplo, aceites de silicona).

Descripción de la invención

35 En la presente invención, se considera el almacenamiento de energía térmica fría como un sistema capaz de absorber calor de otra fuente, produciendo la disminución de temperatura

por debajo de los valores normales ambientales (25°C). Esta tecnología se basa en almacenar energía térmica fría en una emulsión anhidra con cambio de fase, para luego utilizarla para aplicaciones que funcionan a bajas temperaturas (entre 15 y -80°C), como pueden ser sistemas de refrigeración, congelación. etc.

- 5 La presente invención se refiere a una emulsión anhidra que comprende un material de cambio de fase de naturaleza orgánica o inorgánica disperso en una fase continua también de naturaleza orgánica o inorgánica o mixta inorgánica-orgánica y al menos un agente estabilizante.

Entre la emulsiones anhidras, que son todas las que no emplean agua, se encuentran por ejemplo, aquéllas en las que se emplean sales inorgánicas, que no son aceites.

El material de cambio de fase, MCF, es un componente de la fase dispersa.

La emulsión se emplea a temperaturas inferiores a 15°C

La emulsión según la invención puede comprender uno o más materiales de cambio de fase (MCF) con temperaturas de cambio de fase, inferiores a la temperatura ambiente, preferentemente, en el intervalo entre 15 a -80 °C.

Las emulsiones anhidras de cambio de fase pueden considerarse un tipo específico de emulsiones, donde la fase dispersa es un MCF que sufre cambio de fase con intercambio de calor durante su aplicación o puesta en servicio. Así, son sistemas multifásicos constituidos por un material de cambio de fase, de naturaleza preferentemente orgánica, disperso en una fase continua, orgánica, inorgánica o mixta y termodinámicamente incompatible con el material de cambio de fase, actuando la fase continua como fluido portador. El MCF se dispersa en la fase continua mediante el empleo de un agente estabilizante (fundamentalmente partículas sólidas tipo "Pickering" o emulsionantes no iónicos) y mediante un proceso de emulsificación basado en el empleo de sistemas de agitación de alta cizalla.

El material de cambio de fase es un material que sufre un cambio de cambio de fase durante su calentamiento/enfriamiento, en condiciones de temperatura constante o en un intervalo estrecho, en el intervalo entre 15 a -80 °C.

En esta invención, para su emulsificación, se consideran los materiales de cambio de fase que experimentan cambios del tipo *sólido/líquido* o *sólido-sólido*.

Según la presente invención el MCFs puede ser un compuesto polar o apolar.

Según realizaciones particulares, el material de cambio de fase *sólido-líquido* es un material seleccionado entre parafinas puras, mezclas de parafinas, polioles, monoalcoholes orgánicos, ácidos grasos y ésteres.

5 Entre las parafinas se pueden mencionar parafinas puras o mezclas industriales (tales como heptano, octano, nonano, decano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano o sus mezclas),

Entre los polioles se pueden citar como ejemplo: el dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles o polipropilenglicoles de peso molecular hasta 400 g/mol, como por ejemplo *PEG200*, *PEG300*, *PEG400* o sus mezclas.

10 Entre los monoalcoholes orgánicos se pueden citar como ejemplo: hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol o sus mezclas.

Entre los ácidos grasos se pueden citar como ejemplo: ácido valérico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido enántico, ácido caproico, ácido nonanoico, ácido oleico, ácido caprílico ácido miristoleico, ácido palitoleico o sus mezclas) y entre los ésteres derivados se pueden
15 mencionar: metil caprato, etil caprato, undecanoato de etilo, laurato de etilo, laurato de butilo, laurato de propilo, oleato de metilo, undecanoato de metilo, miristato de isopropilo o sus mezclas.

Según realizaciones particulares, el material de cambio de fase *sólido-sólido* a baja temperatura es un material seleccionado entre poliuretanos o líquidos iónicos que
20 experimentan transiciones sólido-sólido por debajo de 0°C.

Entre los poliuretanos se pueden citar aquellos formulados a partir de *diisocianatos* y *polietilenglicoles* de pesos moleculares entre 1000 y 10000 g/mol.

Entre los líquidos se pueden citar algunos ejemplos que experimentan transiciones sólido-sólido por debajo de 0°C, a temperaturas inferiores a las de su punto de fusión, como por
25 ejemplo el $[N^{+}_{4444}] [NO_3^-]$ tetrabutilamonio nitrato o el $[N^{+}_{4444}] [PF_6^-]$ tetrabutilamonio hexafluorofosfato, donde $[N^{+}_{4444}]$ es el catión tetrabutilamonio $(C_4H_9)_4N^{+}$.

Algunos materiales de cambio de fase se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Temperaturas de fusión (T_F) de algunos MCFs según la presente invención

Material de Cambio de Fase		T_F (°C)
Parafinas	Heptano	-91
	Octano	-57
	Nonano	-51

	Decano	-30
	Dodecano	-12
	Tridecano	-6
	Tetradecano	5
	Pentadecano	10
Polioles	PEG200	-50
	PEG300	-15
	PEG400	5
Alcoholes orgánicos	Hexanol	-45
	Heptanol	-34
	Octanol	-16
	Nonanol	-6
	Decanol	6
Ácidos grasos	Ácido valérico	-35
	Ácido propiónico	-20
	Ácido butírico	-8
	Ácido enántico	-8
	Ácido caproico	-4
	Ácido miristoleico	-4
	Ácido palitoleico	0
Esteres derivados de ácidos grasos	Etil caprato	-26
	Oleato de metilo	-20
	Metil caprato	-18
	Undecanoato de etilo	-15
	Laurato de etilo	-10
	Laurato de butilo	-10
	Undecanoato de metilo	-10
	Laurato de propilo	-4
	Miristato de isopropilo	-3

En la presente invención la fase continua puede comprender fluidos portadores Newtonianos no acuosos de bajo punto de fluidez y de viscosidad menor de 10 Pa·s, de tipo orgánico tales como terpenos naturales o sintéticos (limoneno, terponoleno, pineno o sus mezclas), aceites naturales (ricino, girasol o sus mezclas) o esenciales (*tomillo*, *comino* o sus mezclas), así como

5 fluidos inorgánicos de dimetilpolisiloxano de punto de fusión inferior a -80°C (*siliconas*).

Según la invención, el fluido portador se encuentra en las proporciones de 99 a 20% en peso respecto al peso total de la emulsión, preferentemente entre el 99 y 60% en peso.

La emulsión comprende además agentes estabilizantes seleccionados entre:

- partículas sólidas tipo Pickering nanométricas, por ejemplo, seleccionadas entre nano partículas de sílice pirógenas hidrofóbas, nanotubos de carbono, grafenos y óxidos de grafeno, cualquiera de ellos en su estado original o modificados superficialmente y/o
- emulsionantes no iónicos sin cambios de fases en el intervalo de temperaturas de 15 a -80 °C.

Las partículas sólidas tipo Pickering pueden ser micro o nanopartículas, preferentemente nanométricas. Alternativamente, pueden emplearse micro partículas entre las que pueden citarse las derivadas de proteínas animales (gelatina, suero de leche o albúmina) o vegetales (gluten, soja entre otros).

- 10 En la presente invención se entiende por agentes modificantes aquellas nanopartículas que aumenten la conductividad térmica de la emulsión, entre las que se pueden citar nanotubos de carbono modificados superficialmente, nano partículas de grafeno y/u óxidos de grafeno modificados superficialmente.

- 15 Como partículas sólidas tipo Pickering se pueden usar nano partículas de sílice pirógenas hidrofóbas , por ejemplo, Aerosil® R106, Aerosil® R805, Aerosil® R974, con tamaños preferentes en el intervalo de 2 nm a 400 nm.

Según realizaciones particulares, el agente estabilizante comprende tensioactivos no iónicos, por ejemplo, Abil® Care XL 80 MB, Abil® Care XL 85 MB, Dowsil™ ES-5226.

- 20 Según realizaciones particulares, el agente estabilizante y/o modificante comprende nanotubos de carbono modificados superficialmente.

Según realizaciones particulares, el agente estabilizante comprende nano partículas de grafeno y/u óxidos de grafeno modificados superficialmente.

- 25 Los estabilizantes (y modificantes) pueden migrar desde la fase dispersa a la continua. Estabilizan la emulsión en la interfase, pero siempre aparecen dispersos o disueltos en ambas fases.

Las EMCFs anhidras según la presente invención comprenden las siguientes proporciones en peso: 1 al 80% en peso, preferentemente 1-60% de MCF, 0,01-10%, preferentemente de 0,01 – 6% de agente estabilizante, siendo el porcentaje restante de fase continua oleosa.

- 30 Según realizaciones particulares la emulsión anhidra comprende una fase dispersa de un polietilenglicol como material de cambio de fase (con punto de cristalización menor de 15 °C) y una fase continua de limoneno, estabilizadas con nanopartículas sólidas de sílice pirogénica modificada con un octilsilano.

Un parámetro interesante de las emulsiones anhidras según la invención es el tamaño de las gotas de la emulsión, que define sus propiedades reológicas, y su evolución con el tiempo, relacionado con la estabilidad de la emulsión. De esta forma, para considerar estable a una emulsión, el tamaño de gota no debe cambiar apreciablemente durante el tiempo de uso, pudiendo establecerse un límite de variación del 50% de su tamaño inicial, preferentemente un límite del 25% de su tamaño inicial, y más preferentemente un límite del 10% de su tamaño inicial.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de preparación de la emulsión definida anteriormente, que comprende:

- 10 - a) dispersión de uno o más estabilizantes en una fase continua
- b) añadir el MCF en estado fundido a la mezcla obtenida en la fase continua anterior,
- c) una etapa de emulsificación.

Las etapas b) y c) se pueden realizar simultáneamente.

- 15 El agente estabilizante (cuando son micro o nanopartículas) se añade en una proporción de 1-150 mg agente estabilizante/g fase continua.

Según el procedimiento, la emulsificación se realiza mediante un sistema de homogeneización de alta cizalla, que puede ser, por ejemplo,

- 20 - un homogeneizador rotor-estator de alza cizalla, que rota a velocidades comprendidas entre los 2000 y 20000 rpm, durante un tiempo de emulsificación comprendido entre 1 y 20 minutos o
- una sonda de ultrasonidos de baja frecuencia (entre 20-30kHz) con una amplitud de entre 10 y 60%, durante un tiempo de emulsificación comprendido entre 0.5 y 5 minutos, o
- un homogeneizador de baja cizalla o agitador mecánico, que rota a velocidades comprendidas entre los 60 y 2000 rpm, durante un tiempo de emulsificación comprendido entre 5 y 30 minutos, empujando elementos de agitación de flujo axial o radial, o
- 25 - una combinación de los sistemas anteriores

La presente invención se refiere también al uso de la emulsión definida anteriormente para el almacenamiento y transporte de energía térmica fría.

La implementación de la presente invención permite obtener los siguientes beneficios:

- 30 • Las EMCFs anhidras propuestas en la presente solicitud representan una alternativa competitiva a los actuales sistemas de almacenamiento y transporte de frío.

- Las EMCFs anhidras contempladas en la presente invención exhiben unas propiedades térmicas y de fluidez adecuadas para su aplicación en almacenamiento y/o transporte de frío, sustituyendo a los sistemas refrigerantes convencionales, sin necesidad de adición de sustancias anticongelantes, o de realizar una etapa previa de encapsulación del MCF, empleando así una metodología de preparación más simple.
- Actualmente no se conocen invenciones que propongan la formulación de EMCFs anhidras estabilizadas mediante partículas sólidas o mediante emulsionantes no iónicos con potencial aplicación a bajas temperaturas.

10 Descripción de las figuras

Figura 1. Termograma de calorimetría diferencial de Barrido (DSC) del MCF.

Figura 2. Termograma de calorimetría diferencial de Barrido (DSC) de un ejemplo de emulsión Pickering anhidra tipo sol.

Figura 3. Microfotografías de la EMCF tomadas inmediatamente tras su formulación a (a) x20 y (b) x50 aumentos.

Figura 4. Curva de flujo en estado estacionario de la emulsión Pickering anhidra tipo sol a 25 °C.

Figura 5. Termograma de calorimetría diferencia de Barrido (DSC) de un ejemplo de emulsión Pickering anhidra tipo gel.

Figura 6. Distribución de tamaño de partículas de la emulsión Pickering anhidra tipo gel.

Figura 7. Espectro mecánico de la emulsión Pickering anhidra tipo gel.

Figura 8 Curva de flujo en estado estacionario de la emulsión Pickering anhidra tipo gel a 25 °C.

25 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la formulación y procesado de emulsiones anhidras de materiales de cambio de fase tipo Pickering o estabilizadas mediante surfactantes no iónicos, cuya transición *sólido-líquido* o *sólido-sólido* se localiza a bajas temperaturas (<15 °C hasta -80 °C), con propiedades de almacenamiento y/o transporte de energía térmica fría mejoradas.

Los ejemplos no limitativos que se incluyen a continuación permiten ilustrar los efectos beneficiosos de la presente solicitud.

Ejemplo 1: Preparación de una EMCF anhidra tipo sol

Preparación de la emulsión: Se añaden 0.3 gramos de nano-partícula de sílice pirogénica funcionalizada con un octilsilano (por ejemplo Aerosil® R 805) a 27 gramos de fase orgánica continua (limoneno) y se homogeneiza la dispersión. A continuación, se añaden gota a gota 3 gramos de MCF, en este caso polietilenglicol de peso molecular 400 g/mol y con las propiedades térmicas que se muestran en la Tabla 2. De forma simultánea se lleva a cabo el proceso de emulsificación mediante el empleo de un homogeneizador de alta cizalla rotor-estator, a una velocidad de 8000 rpm durante 5 min. El proceso de preparación de la EMCF se realiza en condiciones ambientales. Transcurridos los 5 min, se obtiene una emulsión de material de cambio de fase estabilizada por nanopartículas de sílice pirogénica (tipo Pickering).

- Las partículas de sílice pirogénica funcionalizadas presentan las siguientes características: tamaño medio de partícula 12 nm, contenido de carbono 4,5 – 6,5 %, pérdida de secado <0,5 %, valor de pH 3,5 – 5,5, contenido de SiO₂ >99,8 %, área superficial específica (BET) 125 - 175 m²/g.

En las Figuras 1 y 2 se muestran los termogramas obtenidos de los análisis de calorimetría diferencial de barrido para el MCF empleado en el presente ejemplo y de la emulsión anhidra formulada, en condiciones de atmósfera inerte (N₂) y con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 2 °C/min. De acuerdo a estos resultados, el MCF presenta unos picos de las temperaturas de cristalización y fusión de –7.6 y 3.5 °C, respectivamente. A partir de los datos de la Figura 2, puede deducirse que la emulsión anhidra obtenida presenta los picos de cristalización y fusión a –14.8 y 0.8 °C, respectivamente, ambas ligeramente desplazadas hacia temperaturas inferiores respecto del MCF puro (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades térmicas del MCF y la emulsión anhidra preparada

Sistema	T _c (°C)	ΔH _c (J/g EMCF)	ΔH _c (J/g MCF)	T _m (°C)	ΔH _m (W/g EMCF)	ΔH _m (W/g MCF)
MCF	–7.6	-	109.3	3.5	-	114.1
EMCF	–13.8	8.3	83.4	–0.8	7.9	78.6

Donde las entalpías de cristalización, se expresan en Julios por gramos de Emulsión (J/g EMCF) y Julios por gramo de Material de Cambio de Fase (J/g MCF)

Por su parte, si se tiene en consideración las entalpías asociadas a los procesos de absorción (fusión, *sólido* → *líquido*) y liberación (cristalización, *líquido* → *sólido*) de energía, normalizadas respecto del porcentaje en peso de MCF, se puede observar una ligera disminución en la EMCF, como consecuencia de la compatibilidad parcial de algunos de los componentes de la emulsión con el MCF. Así, la emulsión preparada presenta una elevada capacidad de

almacenamiento de energía en forma de calor latente, experimentando una ligera pérdida de su cristalinidad de un 20% aproximadamente, respecto del producto puro.

En la Figura 3 se muestran las fotografías a x20 y x50 aumentos tomadas mediante la técnica de microscopía óptica de transmisión a temperatura ambiente inmediatamente después del proceso de emulsificación. La presencia de gotas de material de cambio de fase de tamaños inferiores a 10 μm , que se mantiene con el tiempo, corrobora su adecuada estabilización mediante el empleo de nanopartículas estabilizantes. Las propiedades de flujo viscoso de las emulsiones se han caracterizado mediante ensayos de flujo en estado estacionario (manteniendo al menos 2 min por cada punto de medida) empleado reómetros de esfuerzo y/o deformación controlada, en un intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre 0,1 y 1000 s^{-1} , empleando geometrías cono-plato y/o plato-plato de 35 o 50 mm de diámetro, a temperaturas a 25°C. Las emulsiones presentan un carácter pseudoplástico (Figura 4), es decir, con viscosidades aparentes que disminuyen con el aumento de la velocidad de cizalla. Para poder evaluar la fluidez de la emulsión, se consideran los valores de viscosidad aparente que se obtienen a las velocidades de cizalla típicas en las operaciones de agitación y mezclado (10-10⁴ s^{-1}) o de flujo en tuberías (100-1000 s^{-1}). En sentido amplio, pueden considerarse con una fluidez adecuada aquellos sistemas con viscosidades aparentes menores de 10 Pa·s, en los intervalos anteriores. En base a este criterio, de acuerdo a los resultados obtenidos de los ensayos de flujo (Figura 4), la alta fluidez de la EMCF anhidra formulada queda corroborada por los bajos valores de viscosidad aparente a 25°C obtenidos (10⁻³–10⁻² Pa·s).

Ejemplo 2: Obtención de EMCFs anhidras tipo gel

Un aspecto innovador de la presente invención es la amplia gama de productos que puede ofrecer de acuerdo a las proporciones de los materiales de partida y de su naturaleza. Así pues, a modo de ejemplo se presenta una EMCF anhidra tipo Pickering con propiedades típicas de sistemas gelificados. La EMCF está formada por un polietilenglicol (400 g/mol de peso molecular medio) como fase dispersa y limoneno como fase continua, estabilizada por nanopartículas de sílice pirogénica (Aerosil® R805).

Preparación de la emulsión: De forma similar al ejemplo 1, se añaden 1.2 gramos de nano partícula de sílice modificada a 18 gramos de fase continua (limoneno) y se homogeniza la dispersión. A continuación, se añaden gota a gota 12 gramos de MCF, en este caso polietilenglicol de peso molecular medio 400 g/mol. De forma simultánea se lleva a cabo el proceso de emulsificación mediante el empleo de un homogeneizador rotor-estator, a una velocidad de 15000 rpm, durante 5 min. El proceso de preparación de la emulsión anhidra se lleva a cabo en condiciones ambientales. Transcurridos los 5 min, se obtiene una emulsión de material de cambio de fase estabilizada por nanopartículas.

En la Figura 5 se recoge el termograma de la emulsión tipo gel formulada, la cual mantiene un amplio pico de ambos eventos (fusión y cristalización) necesarios para su uso en el almacenamiento de energía térmica fría. No obstante, en este caso, se detecta una menor pérdida de cristalinidad ($\approx 10\%$) que en el ejemplo 1, como se puede observar en la tabla 3, lo cual permite mejorar la capacidad de almacenamiento de energía de este sistema.

Tabla 3. Propiedades térmicas de la emulsión anhidra tipo gel formulada

Sistema	T_c (°C)	ΔH_c (J/g EMCF)	ΔH_c (J/g MCF)	T_m (°C)	ΔH_m (W/g EMCF)	ΔH_m (W/g MCF)
EMCF-gel	-18.0	38.6	96.6	1.2	39.2	97.9

En la Figura 6 se muestra la distribución de tamaños de partícula de la emulsión tipo gel obtenida mediante la técnica de difracción láser en un equipo analizador de distribución de tamaños Mastersizer 2000 Malvern. Como se puede observar a partir de los resultados, la EMCF preparada se caracteriza por una distribución de tamaños bimodal con un diámetro característico $d_{4,3}$ de 3.909 μm , además de identificar una ligera proporción de partículas de mayor tamaño, entorno a las 26 μm , lo cual parece evidenciar la reducida probabilidad de floculación de las gotas de MCF dispersas en la fase continua, y por consiguiente asegurando una adecuada estabilidad de la emulsión.

Por otro lado, la Figura 7 recoge la respuesta reológica (módulos de almacenamiento, G' , y módulo de pérdidas G'') de la emulsión resultante del barrido de frecuencias realizado, dentro del intervalo viscoelástico lineal del material, empleando la geometría de platos paralelos rugosos de 25 mm de diámetro. De acuerdo a los resultados reológicos obtenidos, la emulsión presenta un comportamiento viscoelástico localizado en la zona gomosa del espectro mecánico típico de los sistemas gelificados, caracterizado por un comportamiento fundamentalmente elástico ($G' > G''$) en todo el rango de frecuencias analizadas, a la temperatura del ensayo (25 °C). Este comportamiento viscoelástico revela la elevada estabilidad mecánica de la EMCF en las condiciones de ensayo, lo cual, junto con los valores de viscosidad necesarios para asegurar unas condiciones idóneas de transporte (Figura 8), además de la elevada capacidad de almacenamiento y liberación de energía, resulta de gran interés en el área de aplicación de los MCFs.

REIVINDICACIONES

1. Una emulsión anhidra que comprende un material de cambio de fase de naturaleza orgánica o inorgánica disperso en una fase continua de naturaleza orgánica, inorgánica o mixta inorgánica-orgánica y al menos un agente estabilizante.

5

2. La emulsión según la reivindicación 1, en la que la fase continua es un líquido orgánico o inorgánico, con una viscosidad máxima de 10 Pa·s en el intervalo de temperaturas de 15 a –80 °C y que no presenta cambios de fase en este intervalo,

10 3. La emulsión según una de las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende agentes estabilizantes seleccionados entre:

- partículas sólidas tipo Pickering, preferentemente seleccionadas entre nanopartículas de sílice pirógenas hidrofóbas, nanotubos de carbono, grafenos y óxidos de grafeno, cualquiera de ellos en su estado original o modificado superficialmente y/o

15 - emulsionantes no iónicos sin cambios de fases en el intervalo de temperaturas de 15 a –80 °C.

20 4. La emulsión según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las siguientes proporciones en peso respecto al peso total de la emulsión: 1 al 80% en peso, preferentemente, 1-60% de MCF, 0,01-10%, preferentemente de 0,01 – 6% de agente estabilizante, siendo el porcentaje restante de fase continua oleosa.

25 5. La emulsión según la reivindicación 1, en la que el material de cambio de fase es un material que experimenta un cambio de fase seleccionado entre *sólido/líquido* y *sólido-sólido* en el intervalo de temperaturas de 15 a –80 °C.

6. La emulsión según la reivindicación 1, en la que el material de cambio de fase es un material seleccionado entre parafinas puras, mezclas de parafinas, polioles, monoalcoholes orgánicos, ácidos grasos y ésteres.

30 7. La emulsión según la reivindicación 6, en la que las parafinas se seleccionan entre heptano, octano, nonano, decano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano y sus mezclas.

8. La emulsión según la reivindicación 6, en la que los polioles se seleccionan entre el dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles o polipropilenglicoles de peso molecular hasta 400 g/mol y sus mezclas.
- 5 9. La emulsión según la reivindicación 6, en la que los monoalcoholes orgánicos se seleccionan entre hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol y sus mezclas.
- 10 10. La emulsión según la reivindicación 6, en la que los ácidos grasos se seleccionan entre ácido valérico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido enántico, ácido caproico, ácido nonanoico, ácido oleico, ácido caprílico, ácido miristoleico, ácido palitoleico y sus mezclas.
11. La emulsión según la reivindicación 6, en la que los ésteres se seleccionan entre metil caprato, etil caprato, undecanoato de etilo, laurato de etilo, laurato de butilo, laurato de propilo, oleato de metilo, undecanoato de metilo, miristato de isopropilo y sus mezclas.
- 15 12. La emulsión según la reivindicación 1, en la que el material de cambio de fase es un material de cambio de fase *sólido-sólido* seleccionado entre poliuretanos o líquidos iónicos que experimentan transiciones sólido-sólido por debajo de 0°C.
- 20 13. La emulsión según la reivindicación 1, en la que la fase continua comprende uno o más fluidos portadores Newtoniano no acuosos.
- 25 14. La emulsión según la reivindicación 13, en la que la fase continua comprende como fluidos portadores fluidos seleccionados entre terpenos naturales, terpenos sintéticos, aceites naturales, aceite esenciales y dimetilpolisiloxanos.
15. La emulsión según la reivindicación 13, en la que el fluido portador se encuentra en las proporciones de 99 a 20% en peso respecto al peso total de la emulsión.
- 30 16. La emulsión según la reivindicación 1 que es una emulsión anhidra que comprende una fase dispersa de un polietilenglicol como material de cambio de fase y una fase continua de

limoneno, estabilizadas con nanopartículas sólidas de sílice pirogénica modificada con un octilsilano.

5 17. La emulsión según la reivindicación 1, que comprende más de un material de cambio de fase.

18. Procedimiento de preparación de la emulsión definida en una de las reivindicaciones 1 a 17, que comprende:

- a) dispersar uno o más estabilizantes en una fase continua
- 10 - b) añadir el MCF en estado fundido a la mezcla obtenida en la fase continua anterior,
- c) una etapa de emulsificación.

15 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el agente estabilizante está compuesto por micro o nanopartículas sólidas y se añade en una proporción de 1-150 mg agente estabilizante/g fase continua.

20. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que las etapas b) y c) se realizan simultáneamente.

20 21. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la emulsificación se realiza mediante un sistema de homogeneización de alta cizalla.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que el sistema de homogeneización de alta cizalla está seleccionado entre:

- 25 - un homogeneizador rotor-estator de alza cizalla, que rota a velocidades comprendidas entre los 2000 y 20000 rpm, durante un tiempo de emulsificación comprendido entre 1 y 20 minutos,
- una sonda de ultrasonidos de baja frecuencia (entre 20-30kHz) con una amplitud de entre 10 y 60%, durante un tiempo de emulsificación comprendido entre 0.5 y 5 minutos,
- un homogeneizador de baja cizalla o agitador mecánico, que rota a velocidades
- 30 comprendidas entre los 60 y 2000 rpm, durante un tiempo de emulsificación comprendido entre 5 y 30 minutos, empujando elementos de agitación de flujo axial o radial y

- una combinación de los sistemas anteriores.

23. Uso de la emulsión definida en una de las reivindicaciones 1 a 17 para el almacenamiento y transporte de energía térmica fría.

5

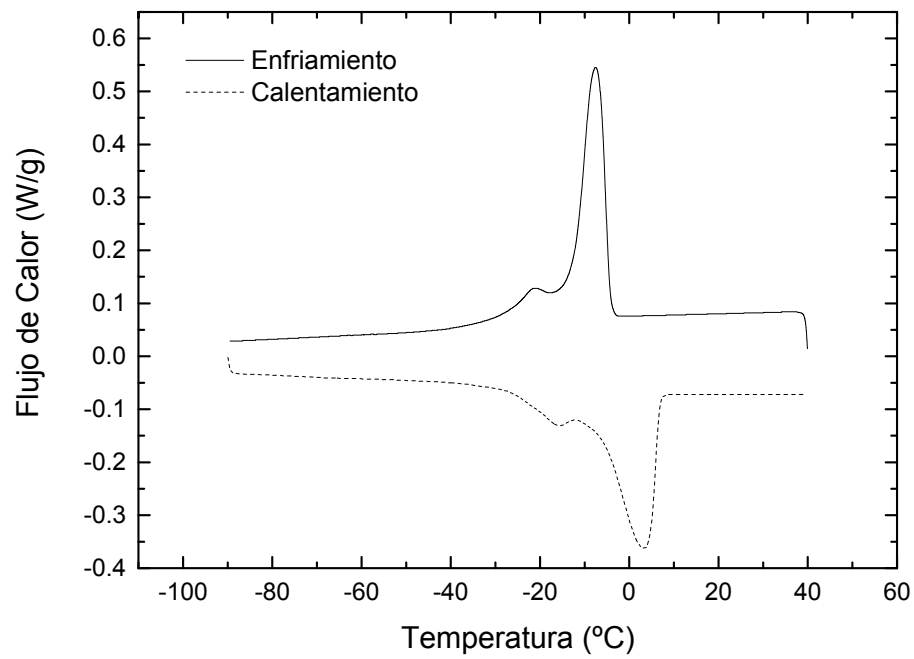


FIGURA 1

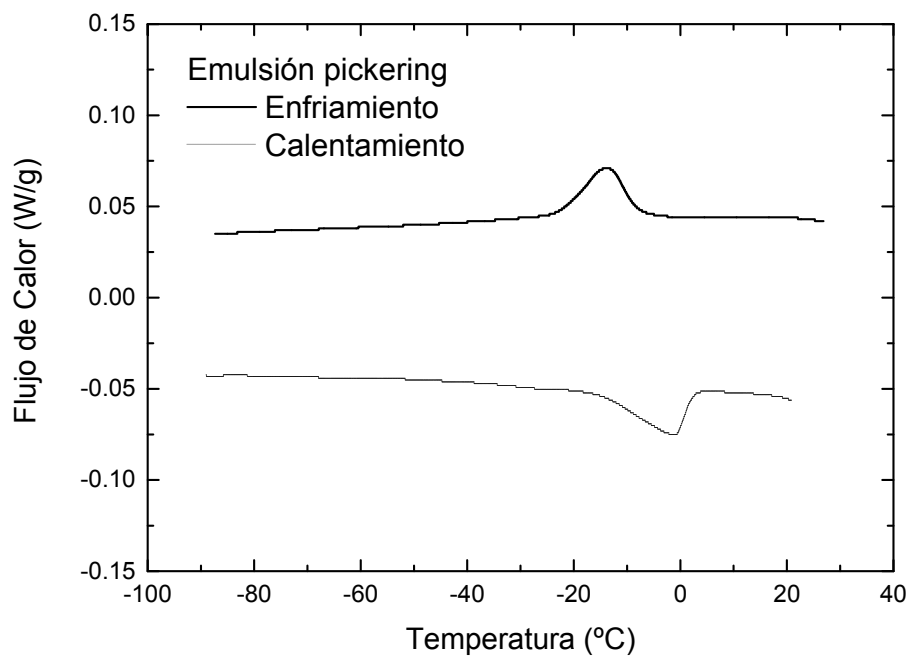
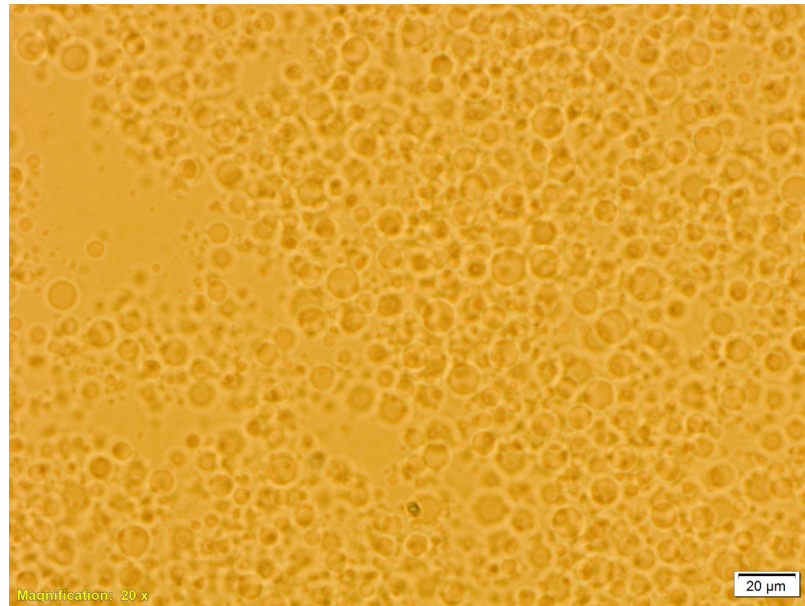


FIGURA 2

(a)



(b)

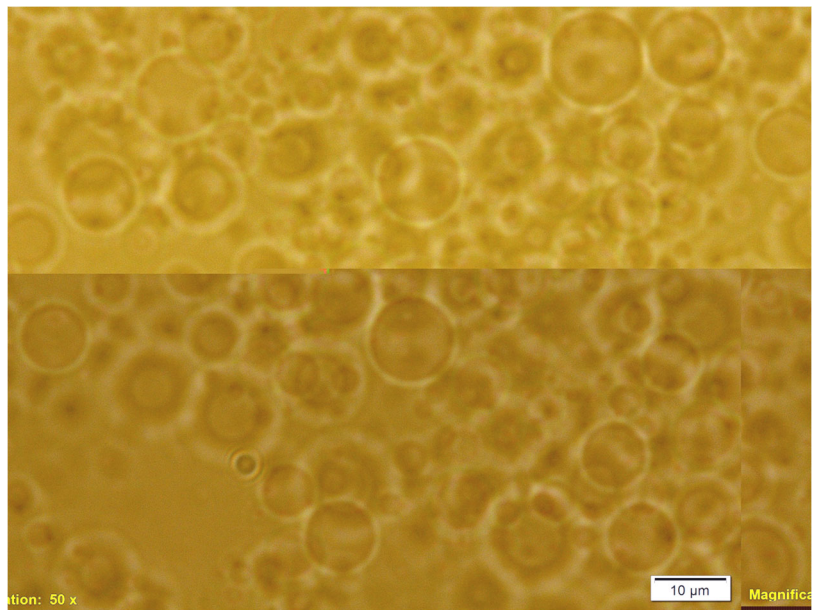


FIGURA 3

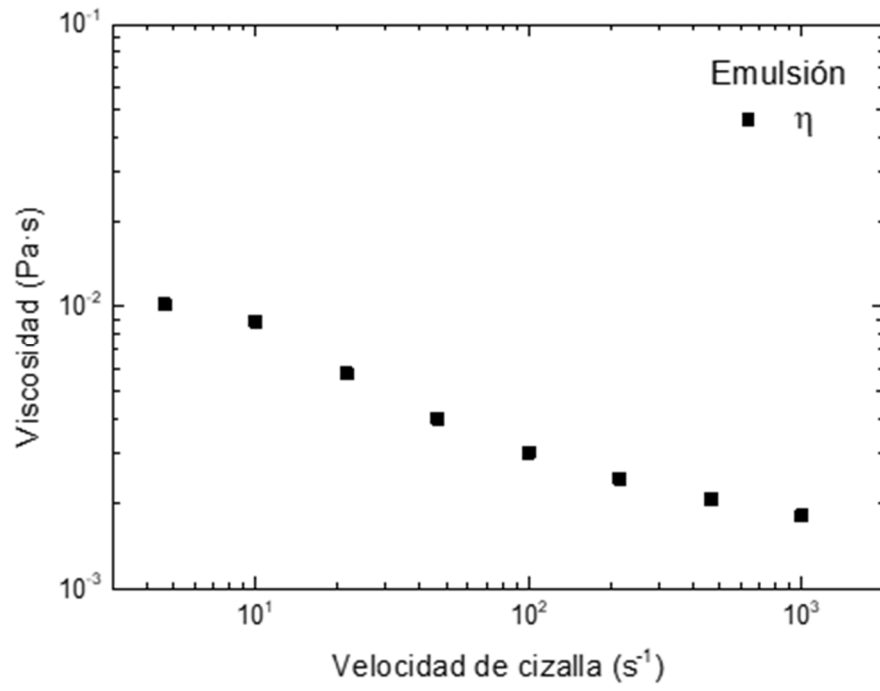


FIGURA 4

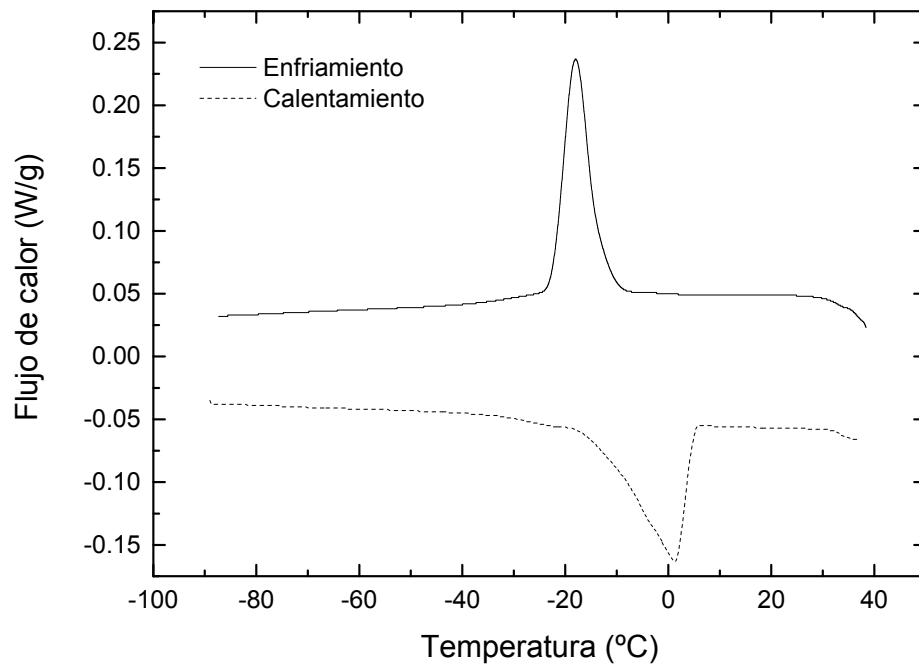


FIGURA 5

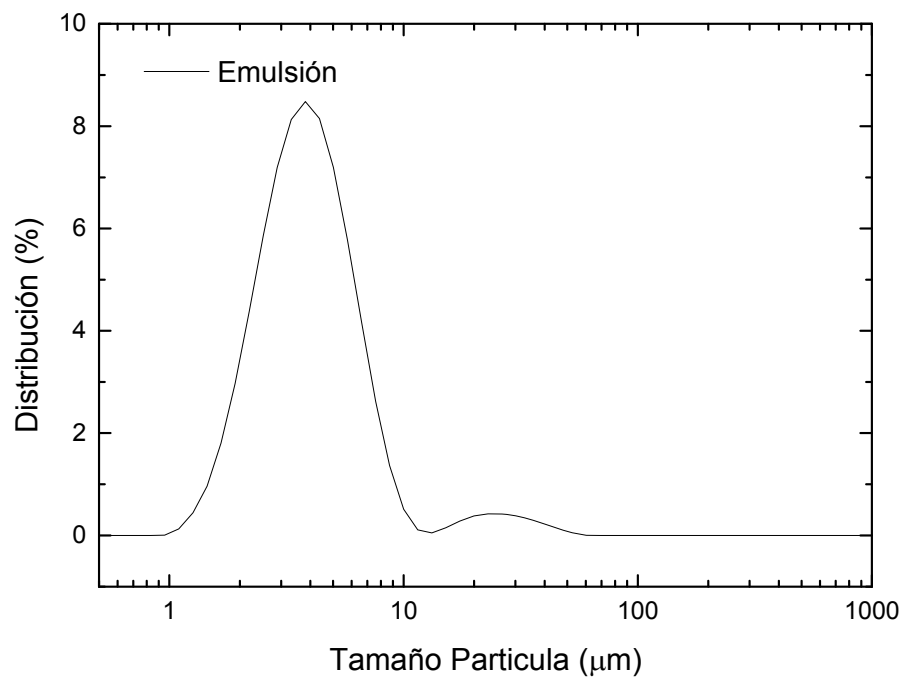


FIGURA 6

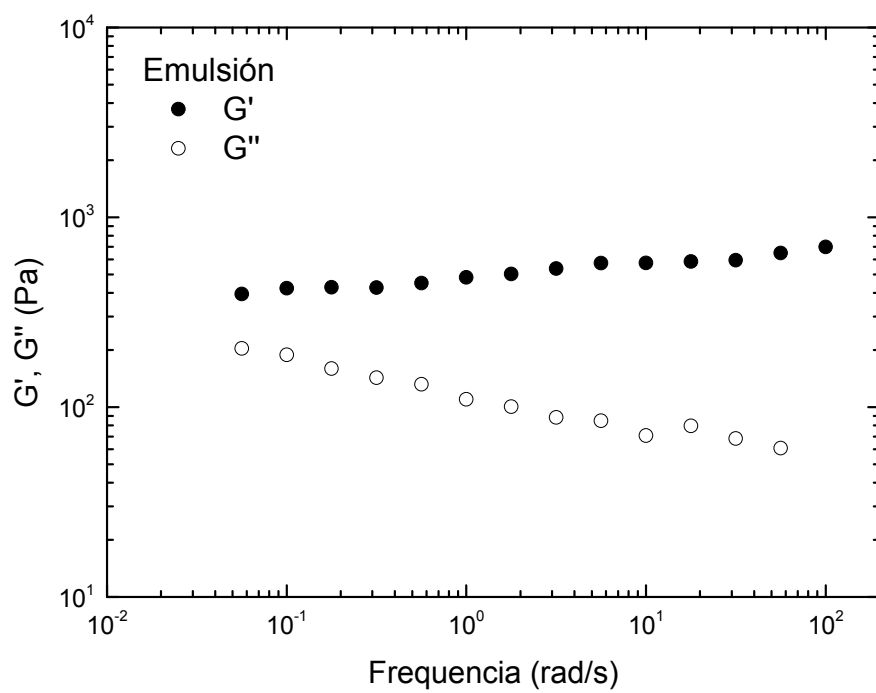


FIGURA 7

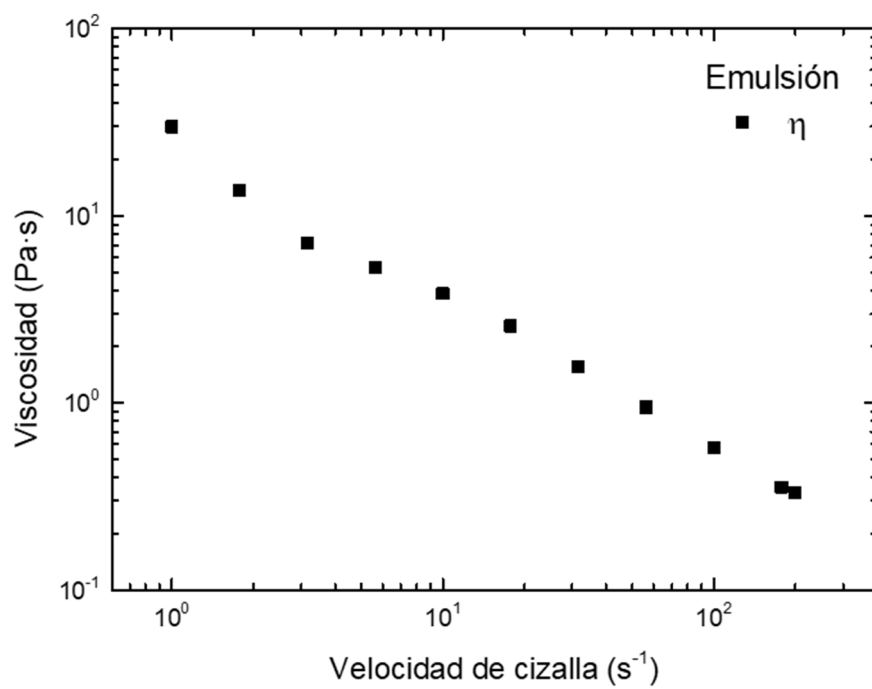


FIGURA 8



- ②① N.º solicitud: 202330100
②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.02.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CLARA DELGADO-SÁNCHEZ et al. Formulation and processing of novel non-aqueous polyethylene glycol-in-silicone oil (o/o) phase change emulsions. Solar Energy Materials & Solar Cells, 28/11/2020, Vol. 221, N° 110898, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110898 >. Ver resumen; sección 2.	1-15, 17-23
X	US 9925633 B2 (WEISS et al.) 27/03/2018 Columna 5, líneas 60 - 67; columna 6, líneas 1 - 3; columna 8, líneas 55 - 67; columna 9, líneas 5 - 23; líneas 37 - 55.	1-15, 17, 23
A	CN 110204446 A (WUHAN ZHONGKE ADVANCED TECH RESEARCH INSTITUTE CO LTD) 06/06/2019 Párrafos [0006 - 0008]; párrafos [0015 - 0018]; párrafo [0021]; párrafo [0023]; ejemplos 1-4.	1-23
A	GUANHUA ZHANG et al. Fabrication of a novel nano phase change material emulsion with low supercooling and enhanced thermal conductivity. Renewable Energy, 14/11/2019, Vol. 151, Páginas 542-550, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.044 >. Ver resumen; sección 2; conclusiones.	1-23
A	HÅKON SELVNES et al. Review on cold thermal energy storage applied to refrigeration systems using phase change materials. Thermal Science and Engineering Progress, 26/12/2020, Vol. 22, N° 100807, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100807 >. Ver resumen; tablas 1 y 4; sección 3.	1-17, 23
A	CLARA DELGADO-SÁNCHEZ et al. Oil-in-Oil emulsions of stearic acid dispersed in silicone oil with enhanced energy storage capability for heat transfer fluids. Solar Energy Materials & Solar Cells, 17/07/2022, Vol. 245, N° 111893, <DOI: https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111893 >. Ver resumen; sección 2.	1-4, 13-15, 18-23
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado ☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 09.02.2024	Examinador M. d. Taboada Rivas	Página 1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09K5/06 (2006.01)
C09K5/14 (2006.01)
F28D20/02 (2006.01)
B01F23/41 (2022.01)
B01F23/50 (2022.01)
C07C9/14 (2006.01)
C07C31/125 (2006.01)
C07C53/126 (2006.01)
C07C69/02 (2006.01)
C11C3/00 (2006.01)
C11B9/00 (2006.01)
B01F101/40 (2022.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09K, F28D, B01F, C07C, C11C, C11B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS, SCHOLAR