

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 079 736**

21 Número de solicitud: 202530175

51 Int. Cl.:

C09K 5/00 (2006.01)

F28D 20/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.03.2025

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.09.2026

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE A CORUÑA (100,00%)
Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas
(CICA) As Carballeiras
15071 A CORUÑA (A Coruña) ES**

72 Inventor/es:

**BERMÚDEZ GARCÍA, Juan Manuel;
SEÑARÍS RODRÍGUEZ, María Antonia;
SÁNCHEZ ANDÚJAR, Manuel;
CASTRO GARCÍA, Socorro;
GARCÍA BEN, Javier;
FERRADANES MARTÍNEZ, Ángel;
DAFONTE RODRÍGUEZ, Pedro;
GELPI SANTOS, María;
ZARAGOZA FERNÁNDEZ, María Sonia;
BAALIÑA INSUA, Álvaro;
ROMERO GÓMEZ, Manuel;
ROMERO GÓMEZ, Javier;
ARIAS FERNÁNDEZ, Ignacio;
GONZÁLEZ NOVO, David y
DE CABO RODRÍGUEZ, Carmen Teresa**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **COMPOSITE BAROCALÓRICO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un composite barocalórico que comprende un material barocalórico de fórmula molecular: $[C_nH_{2n+1}NH_3]_2MX_4$ donde n es un número entero entre 1 y 25; M es un catión de metal de transición seleccionado entre Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} ; y X es un anión de haluro seleccionado entre Cl⁻, Br⁻ I⁻ y F⁻, cristales plásticos iónicos seleccionados entre $[(CH_3)_3S][FeCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$, $[Cp_2Co][PF_6]$, $[Cp_2Fe][PF_6]$, $[(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH_2][BF_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][GaCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N]_2[MnCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][GaBr_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][FeBr_4]$, $[(CH_3)_3S][FeBr_4]$, $[(CH_3)_3S][GaCl_4]$, $[(CH_3)_3S][GaBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[MnCl_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[MnBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[CoBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[CoCl_4]$, $[(CH_3CH_2)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$ y $[(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$, una matriz seleccionada entre polidimetilsiloxano (PDMS), polidietilsiloxano, poliuretano alifático acrílico (PAA), polimetilmetacrilato, polisulfona, policaprolactona, fluoruro de polivinilideno, poliimida, óxido de polifenileno, polivinilpirrolidona (PVP), acetato de celulosa, ácido poliláctico, acrilonitrilo-butadieno-estireno, y nilón, y a su uso en un proceso de refrigeración/calefacción.

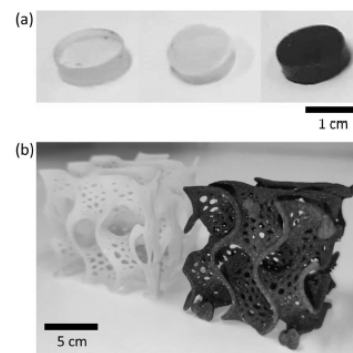


Figura 6

DESCRIPCIÓN

COMPOSITE BAROCALÓRICO

SECTOR DE LA TÉCNICA

5

La presente invención pertenece al campo de la ingeniería de materiales, en concreto a los procesos de intercambio de calor.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Actualmente, a la refrigeración contribuye alrededor del 20% del consumo eléctrico mundial y al 8% de las emisiones globales de carbono. Por otro lado, la falta de una refrigeración idónea provoca pérdidas anuales del 13% de todos los alimentos del mundo. Por lo tanto, proporcionar nuevas tecnologías de refrigeración más eficientes y sostenibles es clave para alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la ONU.

15

En los últimos años se ha realizado un esfuerzo colectivo por parte de la comunidad científica para avanzar en el desarrollo de materiales barocalóricos de refrigeración y calefacción (P. Lloveras et al. MRS Energy & Sustainability, 2021, 8, 3-15). Los materiales barocalóricos son compuestos de estado sólido que pueden presentar cambios térmicos muy grandes relacionados principalmente con transiciones de fase sólido-sólido inducidas por la presión.

20

A diferencia de los gases comerciales de refrigeración y calefacción, los materiales barocalóricos ofrecen importantes ventajas como, por ejemplo: (i) no pueden escapar a la atmósfera, evitando las emisiones de carbono, (ii) pueden ser fácilmente recuperados y reutilizados si el sistema de refrigeración/calefacción tiene un mal funcionamiento o se desecha favoreciendo la economía circular, (iii) son más compactos, ahorrando espacio de instalación y transporte, y (iv) no requieren recipientes presurizados para su transporte y almacenamiento, ofreciendo una manipulación y transporte más seguros.

25

Sin embargo, para poder llevar a la práctica tecnológicamente dichos materiales se necesitan resolver algunos retos importantes:

30

- Mejorar la estabilidad a largo plazo en condiciones de trabajo, por ejemplo, bajo la exposición continua a fluidos de presurización y/o fluidos de intercambio de calor. A este respecto, la mayoría de los materiales barocalóricos son compuestos orgánicos (principalmente polialcoholes orgánicos y compuestos derivados del adamantano), sales inorgánicas (principalmente sulfato de amonio, yoduro de amonio y otras sales de amonio) y materiales

35

híbridos orgánico-inorgánicos (principalmente perovskitas híbridas y compuestos con transición de espín). (P. Lloveras et al. *MRS Energy & Sustainability*, 2021, 8, 3-15). Desafortunadamente, la mayoría de estos compuestos se disuelven o degradan en fluidos acuosos y/o glicólicos (principales fluidos utilizados para el intercambio de calor), y/o en aceites orgánicos, como

aceites de parafina o aceites de silicona (principales fluidos utilizados para la presurización).

- Desarrollar métodos de conformado. La mayoría de los materiales barocalóricos se obtienen en forma de polvos policristalinos finos. Por lo tanto, la industria de refrigeración/calefacción requiere estrategias para evitar la aglomeración y/o deposición de estos polvos dentro de los dispositivos, lo que dificulta la transferencia de calor y podría generar problemas de obstrucción por difusión a otras partes de dichos dispositivos. Además, se desea desarrollar métodos de conformado y moldeo que permitan adaptar los materiales barocalóricos a las restricciones geométricas de los dispositivos, al mismo tiempo que se maximiza la superficie de intercambio de calor de estos materiales barocalóricos.

- Mejorar las propiedades térmicas. Aunque muchos materiales barocalóricos presentan cambios térmicos y condiciones de trabajo muy similares a los gases comerciales de refrigeración/calefacción, la mayoría de estos materiales son muy malos conductores térmicos, por lo que se dificulta el intercambio de calor. Por lo tanto, la industria necesita que se mejore la transferencia de calor de dichos materiales.

Cabe destacar que estos retos también se han encontrado en el caso de materiales de almacenamiento pasivo de energía térmica, entendidos como materiales que presentan una transición de fase inducida por cambios en la temperatura externa y que almacenan energía térmica durante su transición de fase durante calentamiento y liberan esa energía térmica durante su transición inversa durante el enfriamiento. Algunas de las soluciones más recientes propuestas para este tipo de materiales se han orientado hacia la encapsulación de estos materiales en estructuras core-shell o en composites para proteger los materiales, mejorar su conductividad térmica e incluso moldearlos en impresoras 3D.

Sin embargo, en el campo de los materiales barocalóricos las soluciones propuestas se han limitado al desarrollo de composites de materiales barocalóricos en polvo combinados con materiales de carbono también en polvo con el objetivo principal de mejorar la conductividad térmica. [(1) J. Seo et al., *Nat. Commun.*, 2022, 13, 1; (2) W. Imamura et al., *J. Mater. Sci.*, 2022, 57, 311; (3) Y. Liu et al., *Mater. Res. Lett.*, 2022, 10, 675–681]. Por lo tanto, aún existe una clara necesidad de proporcionar nuevas soluciones que también mejoren el conformado y la estabilidad frente a distintos fluidos.

A diferencia de los materiales de almacenamiento pasivo de energía térmica, los materiales barocalóricos necesitan que la matriz de encapsulamiento transmita bien la presión (ya que es la fuerza motriz del efecto de refrigeración y/o calefacción), que los proteja de fluidos de intercambio de calor y/o de presurización, y que, además, esta matriz no impida e incluso facilite la transferencia de calor desde/hacia el material barocalórico.

WO 2024/081374 A1 describe algunos compuestos barocalóricos que se pueden combinar con aditivos conductores e incorporar en algunas matrices inorgánicas y poliméricas que también pueden incorporar. La solicitud especifica varios tipos de matrices poliméricas, entre ellas polímeros elastómeros, y muchos materiales para mejorar la conductividad térmica, entre ellos metales y grafito. Pero no incluye composites como los descritos en la presente memoria.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composites formados por distintos materiales barocalóricos embebidos en matrices, tales como matrices de polímeros elastómeros que transmiten la presión ejercida sobre el composite hacia los materiales barocalóricos, y, opcionalmente, con aditivos conductores térmicos (como distintos metales en polvo y/o materiales de carbono en polvo). Las combinaciones de estos tres materiales en distintos composites permiten su distribución homogénea y su fácil conformado para adoptar la forma requerida y adaptarse a las restricciones geométricas de los dispositivos de refrigeración/calefacción y para presentar una superficie adecuada de intercambio de calor desde/hacia el composite barocalórico. Además, el uso de matrices poliméricas confiere una mejor protección frente a fluidos de intercambio de calor y/o de presurización.

La presente invención se refiere, de forma más específica, en primer lugar a un composite barocalórico que comprende:

- un material barocalórico seleccionado entre

- perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, laminares, formadas por iones orgánicos e inorgánicos en su estructura de fórmula molecular: $[C_nH_{2n+1}NH_3]_2[MX_4]$ donde n es un número entero entre 1 y 25; M es un catión de metal de transición seleccionado entre Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} ; X es un anión de haluro seleccionado entre Cl^- , Br^- y F^-

- cristales plásticos iónicos seleccionados entre $[(CH_3)_3S][FeCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$, $[Cp_2Co][PF_6]$, $[Cp_2Fe][PF_6]$, $[(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH_2][BF_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][GaCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N]_2[MnCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][GaBr_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][FeBr_4]$,

$[(CH_3)_3S][FeBr_4]$, $[(CH_3)_3S][GaCl_4]$, $[(CH_3)_3S][GaBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[MnCl_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[MnBr_4]$,
 $[(CH_3)_3S]_2[CoBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[CoCl_4]$, $[(CH_3CH_2)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$ y
 $[(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$

- una matriz seleccionada entre polidimetilsiloxano (PDMS), poldietilsiloxano, poliuretano alifático acrílico, polimetilmetacrilato, polisulfona, policaprolactona, fluoruro de polivinilideno, poliimida, óxido de polifenileno, polivinilpirrolidona, acetato de celulosa, ácido poliláctico, acrilonitrilo-butadieno-estireno, y nilón, y
- opcionalmente, un aditivo conductor térmico.

- 10 Las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas están formadas por láminas de octaedros $[MX_6]$ (donde M son cationes metálicos y X haluros) compartiendo aristas y separadas por cationes orgánicos de fórmula $[C_nH_{2n+1}NH_3]^+$.

15 Otros materiales barocalóricos que pueden formar parte del composite de acuerdo con la invención son:

- (1) Perovskitas híbridas tridimensionales como $[(CH_3(CH_2)_3)_4N][M(N(CN)_2)_3]$ (donde M son distintos cationes divalentes de metales de transición: Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , etc.), $[(CH_3)_2NH_2][Mg(HCOO)_3]$, $[(CH_3)_4N][Mn(N_3)_3]$, etc.
- 20 (2) Perovskitas híbridas hexagonales como $[CH_3NH_3]PbI_3$, $[CH_3NH_3][PbBr_3]$, $[CH_3NH_3][PbCl_3]$, etc.
- (3) Perovskitas inorgánicas oxídicas como $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, etc.
- (5) Cristales plásticos orgánicos como $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, $(CH_3)C(CH_2OH)_3$, $(CH_3)_3C(CH_2OH)$, $(NH_2)C(CH_2OH)_3$, $(NH_2)(CH_3)C(CH_2OH)_2$, C_{60} , etc.
- 25 (7) Compuestos con transición de espín como $[Fe(pzt)_6](PF_6)_2$, $[Fe(hyptrz)_3]A_2 \cdot H_2O$, $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$, $[CrI_2][(depe)_2]$, etc.
- (8) Sales inorgánicas de amonio como, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2MoO_4$, $(NH_4)_2NbOF_5$, etc.
- (9) Polímeros de coordinación porosos como en $[Cu_2(C_6H_4(COO)_2)_2(N_2(C_2H_4)_3)]$,
 $[Cu_2(C_6(CH_3(CH_2)_3O)_2H_2(COO)_2)_2(N_2(C_2H_4)_3)]$, $[Zn(C_6H_4(COO)_2)(C_6H_4(C_5H_4N)_2)]$,
30 $[Zn(C_6H_4(COO)_2)(C_6H_2F_2(C_5H_4N)_2)]$, $[Zn_2(C_6S_2(CH_3)_2(COO)_2)_2((C_5H_4N)_2(CH_2)_2)]$,
 $[Zn_2(C_6S_2(CH_3)_2(COO)_2)_2((C_5H_4N)_2(CH_2)_2)]$, $[Zn_2(C_6S_2(CH_3)_2(COO)_2)_2((C_5H_4N)_2C_2)]$,
 $[Zn_2(C_6S_2(CH_3)_2(COO)_2)_2((C_5H_4N)_2N_2)]$, $[Zn_2(C_{20}H_{12}O_4)_2(C_{10}H_8N_2)]$, $[Zn_2(C_{20}H_{12}O_4)_2(C_{10}H_8N_2)]_n$,
 $[Cu(SiF_6)(C_6H_4(Si(OC_2H_5)_3)_2)]$, $[(Ni(C_{14}H_{34}N_6))_2((C_6H_3)_2(COO)_4)]$, $[Cu(C_5H_4N)_2(BF_4)_2]$,
 $[Co(C_5H_4N)_2(NCS)_2]_n$, $[Zn_2(C_6H_4(COO)_2)(C_5H_4N)]$, $[(Me_2NH_2)In(C_6H_2(NH_2)_2(COO)_2)_2]$,

$[\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2]$, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3)]_n$, $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COO})_2)_2((\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{C}_2)]_n$, y $\text{M}(\text{OH}_m)[\text{C}_6\text{X}_4(\text{COO})_2]$,

donde n es un número entero mayor de 1; M se selecciona del grupo que consiste en cualquier catión metálico de la tabla periódica con estado de oxidación +3, cualquier catión metálico de la tabla periódica con estado de oxidación +2, y una mezcla de cualquiera de los anteriores en cualquier proporción atómica; m toma cualquier valor comprendido entre 0 y 1 para compensar el estado de oxidación de los cationes M; y X se selecciona del grupo que consiste en H, Br, Cl, F, I, CH_3 , CF_3 , OCH_3 , COOH , NH_2 , NO_2 , NCO , NCS , SH , SO_3H , y una mezcla de cualquiera de los anteriores en proporción molar 1:4, 2:4, y 3:4.

La matriz de poliuretano alifático acrílico puede ser una matriz polimérica de resina con base de poliuretano alifático acrílico.

Según realizaciones particulares, el material barocalórico está seleccionado entre $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ y $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$, $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$.

Según realizaciones particulares, el composite comprende:

- un material barocalórico seleccionado entre $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3]_2[\text{MX}_4]$ donde n tiene un valor entre 8 y 12, M es un catión de metal de transición y X es F^- o Cl^- , $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{BF}_4]$ y $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m)_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ donde m n tiene un valor entre 3 y 6
- una matriz seleccionada entre polidimetilsiloxano (PDMS), polivinilpirrolidona, y una matriz polimérica de resina con base de poliuretano alifático acrílico y
- un aditivo conductor térmico.

Según realizaciones particulares adicionales, el aditivo conductor térmico está seleccionado entre:

- (1) un metal seleccionado entre aluminio, cobre y plata.
- (2) un material de carbono seleccionado entre nanotubos de carbono, grafito, grafeno y óxido de grafeno reducido.

Según realizaciones particulares adicionales, la matriz es una matriz polimérica de resina de impresión 3D con base de poliuretano alifático acrílico (resina PAA) formada mediante fotopolimerización por luz ultravioleta.

Según realizaciones particulares adicionales, el composite comprende:

- un material barocalórico seleccionado entre $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$, $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, y $[(CH_3(CH_2)_3)_2NH_2][BF_4]$,
- una matriz seleccionada entre polidimetilsiloxano (PDMS), polivinilpirrolidona (PVP) y una matriz polimérica de resina con base de poliuretano alifático acrílico (PAA) y
- 5 - un aditivo conductor térmico seleccionado entre grafito y nanotubos de carbono (CNTs).

Según realizaciones particulares adicionales, el composite comprende una de las combinaciones siguientes de material barocalórico, matriz y aditivo conductor térmico:

- $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$, PDMS y grafito
- 10 - $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$, resina PAA y grafito
- $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, PDMS y grafito
- $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, resina PAA y grafito y
- $[CH_3(CH_2)_3)_2NH_2][BF_4]$, resina PAA y CNTs.
- $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ y PVP.

15 La matriz puede estar presente en el composite en una proporción comprendida entre 60 y 97% en peso respecto al peso total del composite, preferentemente, entre 60 y 80% en peso respecto al peso total del composite, más preferentemente, entre 60 y 70% en peso respecto al peso total del composite.

20 El material barocalórico puede estar presente en el composite en una proporción comprendida entre 3 y 40% en peso respecto al peso total del composite, preferentemente, entre 20 y 40% en peso respecto al peso total del composite, más preferentemente, entre 30 y 40% en peso respecto al peso total del composite.

25 El aditivo conductor térmico puede estar presente en el composite en una proporción comprendida entre 0,1% y 20% en peso respecto al peso total del composite, preferentemente, entre 1 y 10% en peso respecto al peso total del composite, más preferentemente, entre 1 y 5% en peso respecto al peso total del composite.

30 El composite de la invención puede tener formas diversas, tales como forma de pastilla de diversas formas geométricas, o puede tener una forma seleccionada entre cilíndrica y giroide, preferentemente giroide cúbico.

35 La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar el composite definido anteriormente.

El término composite significa material compuesto por al menos dos tipos de sustancias diferentes, tales como polidimetilsiloxano (PDMS) y $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$.

- 5 Los materiales barocalóricos se introducen y se distribuyen de forma homogénea en una matriz polimérica.

La matriz transmite adecuadamente la presión ejercida hacia los materiales barocalóricos, los protege frente al contacto con fluidos de intercambio de calor y/o de presurización, y es fácilmente conformable mediante distintos métodos (incluyendo conformado por

10 termopolimerización, por fotopolimerización, por co-polimerización, por curado en plantillas, y por impresión 3D, entre otros).

Los aditivos de alta conducción térmica se introducen y distribuyen de forma homogénea en la matriz.

- 15 La presente invención se refiere además a un método para obtener un composite como el definido anteriormente, que comprende:

- mezclar el material barocalórico en forma de polvo,
- opcionalmente, mezclar el aditivo conductor térmico y segundo aditivo,
- agitar mecánicamente la mezcla hasta obtener homogeneización

20 - mezclar la mezcla resultante de la etapa anterior con la matriz y

- conformar el composite obtenido con la forma final.

La presente invención se refiere además a un método de conformado de estos composites barocalóricos para aplicaciones de refrigeración y/o calefacción (incluyendo conformado por

25 termopolimerización, por fotopolimerización, por co-polimerización, por curado en moldes, y por impresión 3D, entre otros).

La etapa de conformado puede realizar mediante una o varias operaciones seleccionadas entre una termopolimerización, fotopolimerización, co-polimerización, curado en moldes, impresión

30 3D y electrospinning.

La presente invención se refiere además, al uso de composites barocalóricos para aplicaciones de refrigeración y/o calefacción.

El uso del composite puede comprender llevar a cabo un proceso de refrigeración/calefacción que comprende:

- a) proporcionar un composite barocalórico, capaz de experimentar una transición de fase inducida por presión en la cual se produce un cambio en la estructura del compuesto barocalórico, junto con un cambio térmico tras aplicar y retirar una presión que puede ser ejercida mecánicamente;
- b) inducir la transición de fase mediante un ciclo de aplicación y retirada de presión sobre el composite barocalórico, en un intervalo de presiones que abarca desde 10^{-6} MPa hasta 200 MPa;

En este proceso de refrigeración/calefacción:

- la aplicación de presión se puede generar mediante un dispositivo seleccionado entre un pistón, un actuador mecánico, un fluido presurizador,
- la retirada de presión se puede realizar mediante la liberación de los actuadores anteriormente mencionados,
- la transición de fase genera un cambio de temperatura y puede ocurrir a una temperatura comprendida entre -40°C y 250°C ;
- la transición de fase puede generar un cambio isotérmico de entropía igual o mayor de $10 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ con respecto a la masa total del composite barocalórico.

El fluido presurizador puede ser un gas seleccionado del grupo que consiste en N_2 , CO_2 , CH_4 , aire, y una mezcla de cualquiera de los anteriores en cualquier proporción porcentual en volumen.

Ventajas de la invención:

- Combinación de varios materiales para solucionar distintos problemas de los materiales barocalóricos en un solo material compuesto que comprende (i) matriz polimérica para facilitar conformado, contener los polvos de material barocalórico y evitar fugas y/o aglomeraciones, garantizar una buena transmisión de la presión externa, y proteger al material barocalórico de fluidos de intercambio de calor y/o presurización, (ii) material barocalórico para proporcionar un efecto de refrigeración y/o calefacción mediante la aplicación de presión al composite, y, opcionalmente, (iii) aditivo conductor térmico para mejorar la conductividad térmica del material barocalórico original, (iv) un segundo aditivo optativo que puede tener diversas funciones, por ejemplo, acelerar el curado de la matriz polimérica, mejorar la deformación elástica, facilitar el conformado, favorecer la dispersión homogénea del material barocalórico y de otros aditivos en

la matriz polimérica, aumentar la resistencia química y mecánica, además de mejorar la transferencia de calor desde/hacia el composite final.

Además, se demuestra que el uso de una matriz polimérica protege al material barocalórico frente a ataques químicos de fluidos de intercambio de calor, por ejemplo etilenglicol (Figura 2). Del mismo modo, el intercambio de calor se ve mejorado tanto con el uso de un aditivo que mejore la conductividad térmica (Figura 1) como mediante el conformado en distintas geometrías, por ejemplo, la de un giroide impreso en 3D (Figura 5).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Conductividad térmica (k) de diferentes compuestos con matriz de PDMS (polidimetilsiloxano) conteniendo distintas concentraciones en %peso de material barocalórico ($D12 = [C_{12}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, $D10 = [C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$) y de aditivo conductor térmico de grafito.

Figura 2 Conductividad térmica (k) de diferentes compuestos con matriz de resina PAA (resina de impresión 3D a base de poliuretano) conteniendo distintas concentraciones en %peso de material barocalórico ($D12 = [C_{12}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, $DBA = [(CH_3(CH_2)_3)_2NH_2][BF_4]$) y de aditivo conductor térmico de grafito y de nanotubos de carbono (CNTs).

Figura 3. Estudio de estabilidad en etilenglicol mostrando el valor de cambio de entropía de la transición (ΔS) para el material puro D12 ($[C_{12}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$) y distintos composites con matrices de PDMS (polidimetilsiloxano) y PAA (resina de impresión 3D a base de poliuretano) comparando ese valor en el momento de la síntesis y tras tres días sumergidos en etilenglicol con agitación mecánica.

Figura 4. Efecto barocalórico obtenido mediante la presurización de 500 bar para materiales de D12 puro ($[C_{12}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$) comparado con composites en matrices de PDMS (polidimetilsiloxano) y PAA (resina de impresión 3D a base de poliuretano).

Figura 5. Curvas de termalización (temperatura frente a tiempo) partiendo de 70°C para la misma masa de: (a) el material barocalórico puro D12 $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ compactado en forma de cubo y (b) un composite de matriz de PAA (resina de impresión 3D a base de poliuretano) con 16% de D12 conformado en forma de giroide cúbico. Se observa que el

composite impreso en 3D intercambia el calor en menos de 10 minutos, mientras que el material barocalórico puro necesita tiempos de termalización superiores a los 30 minutos.

Figura 6. Composites barocalóricos en forma de (a) pastillas moldeadas en matrices de polidimetilsiloxano (PDMS) y (b) redes tridimensionales de intercambio de calor en forma de giroide cúbico impresas en 3D en matrices de resinas de poliuretano alifático acrílico (PAA).

EJEMPLOS

La Tabla 1 muestra el resultado de los experimentos descritos en los ejemplos 1 a 9. Los estudios contenidos en la Tabla 1 tienen el objetivo de maximizar la cantidad de fase dispersada (material barocalórico y aditivo conductor térmico) dando prioridad a una mayor proporción del material barocalórico en el composite, alcanzándose un límite máximo de fase dispersada en la matriz polimérica de entre 30-40%. Cantidades superiores de fase dispersada imposibilitan el curado y/o impresión 3D de la matriz polimérica. En la Tabla 1 se pueden observar los valores de cambios térmicos en función de cambios de entropía de la transición sólido-sólido (ΔS), donde se observan cambios térmicos elevados superiores a $10 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ y que van aumentando al aumentar la cantidad de material barocalórico en las distintas matrices. Además, la Tabla 1 también muestra ejemplos seleccionados para los cuales se han vuelto a medir los cambios térmicos en términos de cambios de entropía tras una prueba de estabilidad térmica en etilenglicol (ΔS_{EtGly}), donde se observa que se mantiene un gran porcentaje de los cambios térmicos originales de los distintos composites, especialmente en el caso de los composites de PAA y D12. Del mismo modo, también se muestran los efectos barocalóricos en términos de cambios de entropía isotérmica bajo una aplicación de 500 bar de presión (BCE_{500}), igualando casi la totalidad de los cambios térmicos a presión atmosférica de la transición de fase sólido-sólido (ΔS).

Tabla 1. Composites con distintas matrices poliméricas y distintas proporciones de material barocalórico y aditivo conductor térmico, mostrando propiedades térmicas para ejemplos seleccionados representativos.

Ej.	Material barocalórico	% peso	Matriz polimérica	Aditivo Conductor	% peso	k ($\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$)	ΔS ($\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)	$\Delta S_{\text{(EtGly)}}$ ($\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)	BCE_{500} ($\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)
1	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ (D12)	4.3	PDMS	-	-	0.18	11.5	-	-
		6.3		-	-	0.22	17.0	-	-
		14.2		-	-	0.21	38.2	-	-
		22.4		-	-	0.22	60.1	-	-
2		19.0		Grafito	7	0.31	51.0	10.1	47

3	[C ₁₂ H ₂₅ NH ₃] ₂ [MnCl ₄] (D12)	7.2	PAA	-	-	0.20	19.3	-	-
		30.3		-	-	0.27	81.4	-	60
4		6.0		Grafito	3	0.26	16.3	9.7	15
		16.1		Grafito	5.5	0.31	43.2	33.3	-
5	[C ₁₀ H ₂₁ NH ₃] ₂ [MnCl ₄] (D10)	21.6	PDMS	Grafito	9.2	0.36	51.5	-	-
6	[C ₁₀ H ₂₁ NH ₃] ₂ [MnCl ₄] (D10)	26.8	PAA	-	-	0.23	63.9	-	-
7		32.6		Grafito	2	0.26	77.9	-	-
8	[(CH ₃ (CH ₂) ₃) ₂ NH ₂][BF ₄] (DBA)	40	PAA	-	-	0.24	89.6	-	-
9		36.8		CNTs	0.7	0.41	82.5	-	-

Notas:

PDMS: matriz polimérica de polidimetilsiloxano formada a partir de la polimerización de una mezcla comercial de dos componentes denominada Sylgard 184).

- 5 PAA: matriz polimérica de resina de impresión 3D con base de poliuretano alifático acrílico formada a partir de la polimerización fotoinducida en una impresora Elegoo Mars 4 Ultra.

k = conductividad térmica del composite. La conductividad térmica de las distintas matrices puras son $k_{(PDMS)} = 0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $k_{(PAA)} = 0.20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- 10 ΔS = cambio de entropía de la transición sólido-sólido en el composite correspondiente. Los valores de cambio de entropía para los materiales barocalóricos puros son $\Delta S_{([C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4])} = 268.4 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$; $\Delta S_{([C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4])} = 238.7 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$; $\Delta S_{([(CH_3(CH_2)_3)_2NH_2][BF_4])} = 224.3 \text{ kJ kg}^{-1}$.

$\Delta S_{(EtGly)}$ = cambio de entropía de la transición sólido-sólido en el composite correspondiente tras tres días sumergido en etilenglicol con agitación mecánica.

- 15 BCE_{500} = efecto barocalórico obtenido al aplicar 500 bar de presión. El efecto barocalórico para el material puro bajo una presurización de 500 bar es $BCE_{500} = 246.5 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Ejemplo 1. Composites formados por una matriz de PDMS y un material barocalórico $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$.

- 20 En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) con una fase dispersada de material barocalórico $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ en diferentes proporciones. De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad del material barocalórico con fórmula molecular $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo y se molió hasta conseguir una homogeneización el tamaño de partícula. Este polvo
- 25 homogéneo se vertió en un precursor polimérico de polidimetilsiloxano comercial denominado Sylgard 184, que constó de dos componentes –base de silicona y agente de curado– mezclados en una proporción de peso 10:1. A continuación, la mezcla de Sylgard 184 y $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se vertió sobre un molde en forma de pastilla cilíndrica y se dejó
- 30 curar durante 24 horas, tras las cuales se obtuvo un composite elástico con la forma deseada. Siguiendo este proceso, se obtuvieron distintos composites (materiales compuestos) con concentraciones de $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ comprendidas entre 4.3% y 22.4% en peso con respecto al peso final del composite.

Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10 mg.

Ejemplo 2. Composites formados por una matriz de PDMS, un material barocalórico $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2\text{MnCl}_4$ y un aditivo conductor térmico de grafito.

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) con una fase dispersada de material barocalórico $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ y con una fase dispersada de grafito en diferentes proporciones.

De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad de material barocalórico con fórmula molecular $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ en polvo, junto con una cantidad de grafito en polvo como aditivo conductor térmico. Ambos materiales se molieron hasta conseguir una mezcla homogénea. Esta mezcla homogénea se vertió en un precursor polimérico de polidimetilsiloxano comercial denominado Sylgard 184, que constó de dos componentes –base de silicona y agente de curado– mezclados en una proporción de masa 10:1.

A continuación, la mezcla de Sylgard 184, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ en polvo y grafito en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se vertió sobre un molde en forma de pastilla cilíndrica y se dejó curar durante 24 horas, tras las cuales se obtuvo un composite elástico con la forma deseada.

Siguiendo este proceso, se obtuvo un composite (material compuesto) con una concentración de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ de 19% y con una concentración de grafito de 7% en peso con respecto al peso del composite final, siendo la concentración total de fase dispersada (material barocalórico y aditivo conductor térmico) del 26% en peso.

Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10 mg. Los estudios de estabilidad se realizaron sumergiendo 100 mg de los composites seleccionados en 20 ml de etilenglicol con agitación magnética durante 3 días seguidos. Posteriormente, se realizaron medidas de entropía de la transición (ΔS_{EtGly}) para estos

composites y se compararon con las medidas de entropía de la transición originales (ΔS) para calcular el porcentaje de pérdida.

El efecto barocalórico a 500 bar para los composites medidos se obtuvo empleando un microcalorímetro Calvet con celda de presión de nitrógeno empleando medidas isobáricas a temperatura variable con una rampa de 1.2 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 20 mg.

Ejemplo 3. Composites formados por una matriz de resina PAA y un material barocalórico $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$.

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de resina elastómera comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D por fotocurado con una fase dispersada de material barocalórico $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ en diferentes proporciones. De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad del material barocalórico con fórmula molecular $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ en polvo y se molió hasta conseguir una homogeneización el tamaño de partícula. Este polvo homogéneo se vertió en la resina líquida comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D. A continuación, la mezcla de resina PAA y $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se empleó para imprimir y fotocurar el composite (material compuesto) con la forma deseada de pastilla cilíndrica y/o de giroide en una impresora Elegoo Mars 4 Ultra.

Siguiendo este proceso, se obtuvieron distintos composites (materiales compuestos) con concentraciones de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ comprendidas entre 7.2% y 30.3% en peso con respecto al peso final del composite.

Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10 mg.

El efecto barocalórico a 500 bar para los composites medidos se obtuvo empleando un microcalorímetro Calvet con celda de presión de nitrógeno empleando medidas isobáricas a temperatura variable con una rampa de 1.2 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 20 mg.

Ejemplo 4. Composites formados por una matriz de resina PAA, un material barocalórico $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ y un aditivo conductor térmico de grafito.

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de resina elastómera comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D por fotocurado con una fase dispersada de material barocalórico $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ y una fase dispersada de un aditivo conductor térmico de grafito en diferentes proporciones. De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad de material barocalórico con fórmula molecular $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo junto con una cantidad de grafito en polvo como aditivo conductor térmico. Ambos materiales se molieron hasta conseguir una mezcla homogénea. Esta mezcla homogénea se vertió en la resina líquida comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D. A continuación, la mezcla de resina PAA y con las fases dispersas de $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo y grafito en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se empleó para imprimir y fotocurar el composite (material compuesto) con la forma deseada de pastilla cilíndrica y/o de giroide en una impresora Elegoo Mars 4 Ultra.

Siguiendo este proceso, se obtuvieron distintos composites (materiales compuestos) con concentraciones de $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ comprendidas entre 6.0% y 16.1% y con concentraciones de grafito comprendidas entre 3 y 5.5% en peso con respecto al peso final del composite. Siendo la concentración total de fase dispersada (material barocalórico y aditivo conductor térmico) del 9-21.6% en peso.

Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10 mg. Los estudios de estabilidad se realizaron sumergiendo 100 mg de los composites seleccionados en 20 ml de etilenglicol con agitación magnética durante 3 días seguidos. Posteriormente, se realizaron medidas de entropía de la transición (ΔS_{EtGly}) para estos composites y se compararon con las medidas de entropía de la transición originales (ΔS) para calcular el porcentaje de pérdida.

El efecto barocalórico a 500 bar para los composites medidos se obtuvo empleando un microcalorímetro Calvet con celda de presión de nitrógeno empleando medidas isobáricas a temperatura variable con una rampa de 1.2 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 20 mg.

Ejemplo 5. Composites formados por una matriz de PDMS, un material barocalórico $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ y un aditivo conductor térmico de grafito.

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) con una fase dispersada de material barocalórico $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ y con una fase dispersada de grafito en diferentes proporciones.

De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad de material barocalórico con fórmula molecular $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo junto con una cantidad de grafito en polvo como aditivo conductor térmico. Ambos materiales se molieron hasta conseguir una mezcla homogénea. Esta mezcla homogénea se vertió en un precursor polimérico de polidimetilsiloxano comercial denominado Sylgard 184, que constó de dos componentes –base de silicona y agente de curado– mezclados en una proporción de masa 10:1.

A continuación, la mezcla de Sylgard 184, $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo y grafito en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se vertió sobre un molde en forma de pastilla cilíndrica y se dejó curar durante 24 horas, tras las cuales se obtuvo un composite elástico con la forma deseada.

Siguiendo este proceso, se obtuvieron distintos materiales compuestos con concentración de $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ de 21.6% y con concentración de grafito de 9% en peso con respecto al peso del composite final. Siendo la concentración total de fase dispersada (material barocalórico y aditivo conductor térmico) del 30.6% en peso.

Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10 mg.

Ejemplo 6. Composites formados por una matriz de resina PAA y un material barocalórico $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$.

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de resina elastómera comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D por fotocurado con una fase dispersada de material barocalórico $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$. De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad del material barocalórico con fórmula molecular $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo y se molió hasta conseguir una homogeneización el tamaño de partícula. Este polvo homogéneo se vertió en la resina líquida comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D. A continuación, la mezcla de resina PAA y $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La

mezcla se empleó para imprimir y fotocurar el composite (material compuesto) con la forma deseada de pastilla cilíndrica y/o de giroide en una impresora Elegoo Mars 4 Ultra.

Siguiendo este proceso, se obtuvo un composite (material compuesto) con concentración de $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ de 26.8% en peso con respecto al peso final del composite.

- 5 Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10
10 mg.

Ejemplo 7. Composites formados por una matriz de resina PAA, un material barocalórico $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ y un aditivo conductor térmico de grafito.

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de
15 resina elastómera comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D por fotocurado con una fase dispersada de material barocalórico $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ y una fase dispersada de un aditivo conductor térmico de grafito. De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad de material barocalórico con fórmula molecular $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo junto con una cantidad de grafito en polvo como aditivo conductor térmico. Ambos materiales se
20 molieron hasta conseguir una mezcla homogénea. Esta mezcla homogénea se vertió en la resina líquida comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D. A continuación, la mezcla de resina PAA y con las fases dispersas de $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ en polvo y grafito en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se empleó para imprimir y fotocurar el composite (material compuesto) con la forma deseada
25 de pastilla cilíndrica y/o de giroide en una impresora Elegoo Mars 4 Ultra.

Siguiendo este proceso, se obtuvo un composite (material compuesto) con concentración de $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$ del 32.6% y con concentración de grafito del 2% en peso con respecto al peso final del composite. Siendo la concentración total de fase dispersada (material barocalórico y aditivo conductor térmico) del 34.6% en peso.

- 30 Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10
35 mg.

Ejemplo 8. Composites formados por una matriz de resina PAA y un material barocalórico [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄].

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de resina elastómera comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D por fotocurado con una fase dispersada de material barocalórico [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄]. De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad del material barocalórico con fórmula molecular [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄] en polvo y se molió hasta conseguir una homogeneización el tamaño de partícula. Este polvo homogéneo se vertió en la resina líquida comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D. A continuación, la mezcla de resina PAA y [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄] en polvo se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se empleó para imprimir y fotocurar el composite (material compuesto) con la forma deseada de pastilla cilíndrica y/o de giroide en una impresora Elegoo Mars 4 Ultra.

Siguiendo este proceso, se obtuvieron distintos composites (materiales compuestos) con concentración de [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄] comprendida entre 36.8% y 40% en peso con respecto al peso final del composite.

Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min⁻¹ y con una cantidad de muestra de 10 mg.

Ejemplo 9. Composites formados por una matriz de resina PAA, un material barocalórico [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄] y un aditivo conductor térmico de nanotubos de carbono (CNTs).

En un experimento se fabricó un composite (material compuesto) combinando una matriz de resina elastómera comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D por fotocurado con una fase dispersada de material barocalórico [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄] y una fase dispersada de un aditivo conductor térmico de nanotubos de carbono (CNTs). De este modo, en un mortero de ágata se añadió una cantidad de material barocalórico con fórmula molecular [(CH₃(CH₂)₃)₂NH₂][BF₄] en polvo junto con una cantidad de CNTs como aditivo conductor térmico. Ambos materiales se molieron hasta conseguir una mezcla homogénea. Esta mezcla homogénea se vertió en la resina líquida comercial PAA (con base de poliuretano) para impresión 3D. A continuación, la mezcla de resina PAA y con las fases dispersas de

$[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ en polvo y CNTs se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta alcanzar homogeneización. La mezcla se empleó para imprimir y fotocurar el composite (material compuesto) con la forma deseada de pastilla cilíndrica y/o de giroide en una impresora Elegoo Mars 4 Ultra.

- 5 Siguiendo este proceso, se obtuvo un composite (material compuesto) con concentración de $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ del 36.8% y con concentración de CNTs del 0.7% en peso con respecto al peso final del composite.

Las medidas de conductividad térmica (k) de los composites medidos se obtuvieron empleando un equipo Trident de C-Term con una sonda flex TPS de 6 mm siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo.

El cambio de entropía de la transición (ΔS) para los composites medidos se obtuvo empleando un calorímetro DSC Setline con una rampa de 10 K min^{-1} y con una cantidad de muestra de 10 mg.

15 **Ejemplo 10. Fabricación de un composite de matriz de polivinilpirrolidona (PVP) con 20% peso de de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ mediante electrospinning.**

Mediante la técnica de electrospinning, se fabricaron fibras de composite de una matriz de polivinilpirrolidona (PVP) con 20% peso de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$.

En este experimento, se preparó una disolución de 2.6 g de PVP 90K en 30 ml de etanol.

- 20 Posteriormente, a esta disolución se le añadió 0.68 g de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ manteniendo una agitación mecánica hasta disolución completa. La concentración final de la disolución fue de un 9.75% de PVP y un 2.5% de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ (suponiendo una relación 79.5:20.5 PVP: $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$).

Una vez preparada esta disolución, se transfiere a una jeringa HSW de 20 ml y se conecta a la máquina de electrospinning, donde se fijaron parámetros de deposición de 17 kV durante 7 horas, con una distancia de 15 cm entre la jeringa y el colector, y una velocidad de propulsión de la disolución de 0,3 ml/h.

30 **Ejemplo 11. Simulación de transferencia de calor comparando la misma masa de material barocalórico $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ y de un composite con matriz de PAA con 16% en peso de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ impreso en 3D con la forma de giroide.**

Simulaciones de intercambio térmico se realizaron utilizando el software COMSOL Multiphysics® modelando estructuras cúbicas y giroidales para el material puro $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ y para el compuesto impreso en 3D, respectivamente. Los materiales simulados se definieron utilizando la capacidad calorífica específica, la densidad y la

conductividad térmica tanto del material $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ como del compuesto impreso en 3D, obtenidos en este trabajo.

Se utilizaron los módulos “Heat Transfer” y “Laminar Flow” para simular tanto el flujo de fluidos como la transferencia de calor. Además, se empleó la interfaz Non-Isothermal Flow Multiphysics.

- 5 La termalización se llevó a cabo en un entorno simulado con un flujo laminar de etilenglicol con una velocidad de entrada de 0.1 m s^{-1} .

Los resultados mostraron que partiendo de la misma temperatura de 70°C , el composite barocalórico en forma de giroide es capaz de transferir el calor de forma mucho más rápida que el material barocalórico puro compactado en forma de cubo, lo cual demostró la necesidad de
10 conformar los materiales barocalóricos en distintas geometrías para acelerar la transferencia de calor, ver Figura 5.

Ejemplo 12. Fabricación de una estructura en forma de giroide de un composite de matriz F39 con 16% peso de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ mediante impresión 3D.

- 15 Mediante impresión 3D, se fabricaron estructuras en forma de giroide cúbico de un composite de matriz F39 con 16% peso de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$. Además, se fabricaron el mismo tipo de estructuras de un composite F39 con 16% peso de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ y 5.5% peso de grafito. Las estructuras fueron impresas empleando una mezcla de la resina F39 comercial con los distintos porcentajes de las fases dispersas de $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3]_2[\text{MnCl}_4]$ y/o grafito, empleando una
20 impresora Elegoo Mars 4 Ultra (ver figura 6).

REIVINDICACIONES

1. Un composite barocalórico que comprende:

- un material barocalórico seleccionado entre

- 5 - perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, laminares, formadas por iones orgánicos e inorgánicos en su estructura

de fórmula molecular: $[C_nH_{2n+1}NH_3]_2MX_4$ donde n es un número entero entre 1 y 25; M es un catión de metal de transición seleccionado entre Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} ; y X es un anión de haluro seleccionado entre Cl^- , Br^- y I^- ; y F^-

- 10 - cristales plásticos iónicos seleccionados entre $[(CH_3)_3S][FeCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$, $[Cp_2Co][PF_6]$, $[Cp_2Fe][PF_6]$, $[(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH_2][BF_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][GaCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N]_2[MnCl_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][GaBr_4]$, $[(CH_3)_3(CH_2Cl)N][FeBr_4]$, $[(CH_3)_3S][FeBr_4]$, $[(CH_3)_3S][GaCl_4]$, $[(CH_3)_3S][GaBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[MnCl_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[MnBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[CoBr_4]$, $[(CH_3)_3S]_2[CoCl_4]$, $[(CH_3CH_2)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$ y
- 15 $[(CH_3CH_2CH_2)_3(CH_2Cl)N][FeCl_4]$,

- una matriz seleccionada entre polidimetilsiloxano (PDMS), polidietilsiloxano, poliuretano alifático acrílico (PAA), polimetilmetacrilato, polisulfona, policaprolactona, fluoruro de polivinilideno, poliimida, óxido de polifenileno, polivinilpirrolidona (PVP), acetato de celulosa, ácido poliláctico, acrilonitrilo-butadieno-estireno, y nilón, y

- 20 - opcionalmente, un aditivo conductor térmico.

2. Un composite según la reivindicación 1, que comprende:

- un material barocalórico seleccionado entre $[C_nH_{2n+1}NH_3]_2[MX_4]$ donde n tiene un valor entre 8 y 12, M es F o Cl, $[CH_3NH_3][BF_4]$ y $[(CH_3(CH_2)_m)_2NH_2][BF_4]$ donde m n tiene un valor entre 3 y 6

- 25 - una matriz seleccionada entre polidimetilsiloxano (PDMS), polivinilpirrolidona (PVP), y una matriz polimérica de resina con base de poliuretano alifático acrílico (PAA) y
- un aditivo conductor térmico.

3. Un composite según la reivindicación 1 o 2, en el que el aditivo conductor térmico está

30 seleccionado entre:

(1) un metal seleccionado entre aluminio, cobre y plata.

(2) un material de carbono seleccionado entre nanotubos de carbono, grafito, grafeno y óxido de grafeno reducido.

- 35 4. Un composite según la reivindicación 1 o 2, que comprende:

- un material barocalórico seleccionado entre $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$, $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, y $[(CH_3(CH_2)_3)_2NH_2][BF_4]$,
- una matriz seleccionada entre polidimetilsiloxano (PDMS), polivinilpirrolidona (PVP) y una matriz polimérica de resina con base de poliuretano alifático acrílico (PAA) y
- 5 - un aditivo conductor térmico seleccionado entre grafito y nanotubos de carbono (CNTs).

5. Un composite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seleccionado entre una de las combinaciones siguientes de material barocalórico, matriz y aditivo conductor térmico:

- 10 - $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$, PDMS y grafito
- $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$, resina de PAA y grafito
- $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, PDMS y grafito
- $[C_{10}H_{21}NH_3]_2[MnCl_4]$, resina de PAA y grafito y
- $[(CH_3(CH_2)_3)_2NH_2][BF_4]$, resina de PAA y CNTs.
- 15 - $[C_{12}H_{25}NH_3]_2[MnCl_4]$ y PVP.

6. Un composite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la matriz, está presente en el composite en una proporción comprendida entre 60 y 97% en peso respecto al peso total del composite, preferentemente, entre 60 y 80% en peso respecto al peso total del composite, más preferentemente, entre 60 y 70% en peso respecto al peso total del composite.

7. Un composite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el material barocalórico está presente en el composite en una proporción comprendida entre 3 y 40% en peso respecto al peso total del composite, preferentemente, entre 20 y 40% en peso respecto al peso total del composite, más preferentemente, entre 30 y 40% en peso respecto al peso total del composite.

8. Un composite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que aditivo está presente en el composite en una proporción comprendida entre 0,1% y 20% en peso respecto al peso total del composite, preferentemente, entre 1 y 10% en peso respecto al peso total del composite, más preferentemente, entre 1 y 5% en peso respecto al peso total del composite.

9. Un composite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una forma seleccionada entre cilíndrica y giroide, preferentemente giroide cúbico.

10. Un método para obtener un composite como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende

- disponer el material barocalórico en forma de polvo y opcionalmente, mezclar el material barocalórico en forma de polvo con el conductor térmico,
- agitar mecánicamente la mezcla hasta obtener homogeneización
- mezclar la mezcla resultante de la etapa anterior con la matriz y
- conformar el composite obtenido con la forma final.

11. Un método según la reivindicación 10, en el que la etapa de conformado se realiza mediante una o varias operaciones seleccionadas entre una termopolimerización, fotopolimerización, copolimerización, curado en moldes, impresión 3D y *electrospinning*.

12. Uso de un composite como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, para aplicaciones de refrigeración y/o calefacción.

13. Uso de un composite según la reivindicación 12, en el que se lleva a cabo un proceso de refrigeración/calefacción que comprende:

- a) proporcionar un composite barocalórico, capaz de experimentar una transición de fase inducida por presión en la cual se produce un cambio en la estructura del compuesto barocalórico, junto con un cambio térmico tras aplicar y retirar una presión que es ejercida mecánicamente;
- b) inducir la transición de fase mediante un ciclo de aplicación y retirada de presión sobre el composite barocalórico, en un intervalo de presiones que abarca desde 10^{-6} MPa hasta 200 MPa;

14. Uso según la reivindicación 13, en el que

- la aplicación de presión se genera mediante un dispositivo seleccionado entre un pistón, un actuador mecánico, un fluido presurizador,
- la retirada de presión se realiza mediante la liberación de los actuadores anteriormente mencionados.
- la transición de fase genera un cambio de temperatura y ocurre a una temperatura comprendida entre -40 °C y 250 °C;
- la transición de fase genera un cambio isotérmico de entropía igual o mayor de $10 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ con respecto a la masa total del composite barocalórico.

15. Uso de un composite según la reivindicación 13, en el que el fluido presurizador es un gas seleccionado del grupo que consiste en N₂, CO₂, CH₄, aire, y una mezcla de cualquiera de los anteriores en cualquier proporción porcentual en volumen;

5

16. Uso de un composite según la reivindicación 13, en el que el fluido presurizador es un líquido seleccionado del grupo que consiste en aceite de silicona, etilenglicol, agua, alcoholes, y una mezcla de cualquiera de los anteriores en cualquier proporción porcentual en volumen;

10

17. Uso de un composite según la reivindicación 13, en el que la presión se ejerce mecánicamente mediante un elemento mecánico sólido, preferiblemente un pistón.

18. Uso de un composite según una de las reivindicaciones 12 a 17, en un proceso de refrigeración/calefacción con una temperatura de trabajo que va de -40°C a 250°C.

15

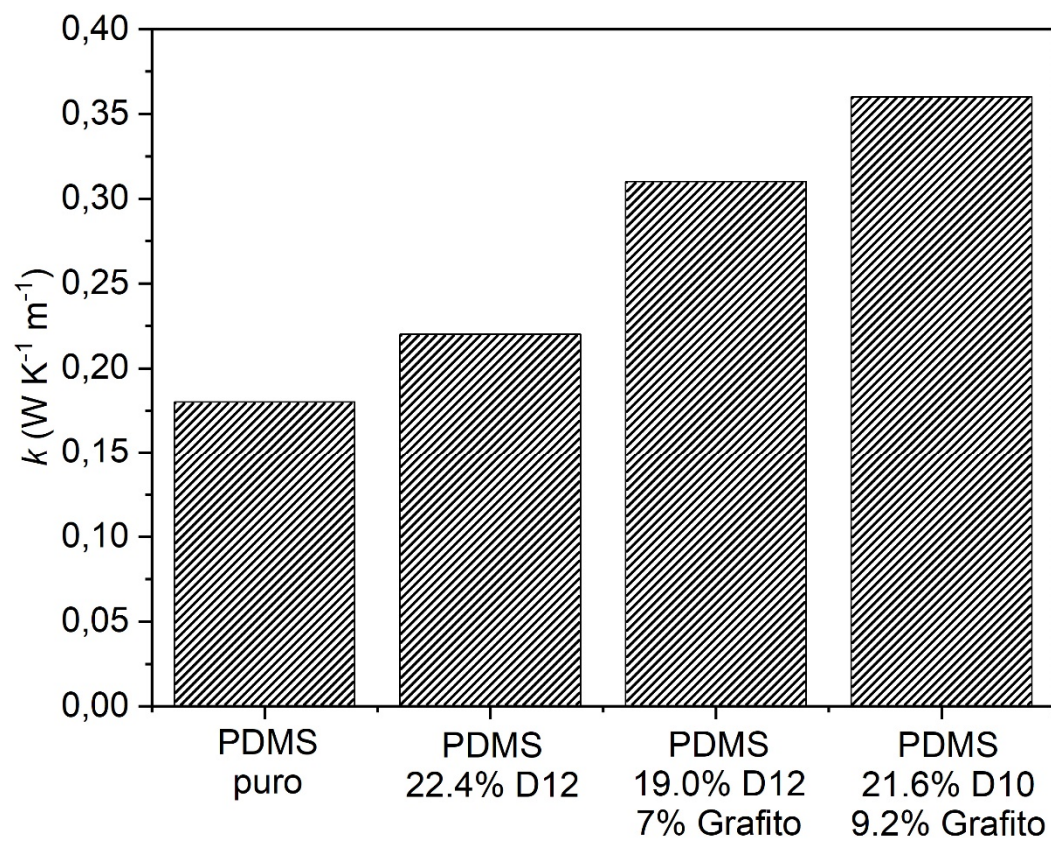
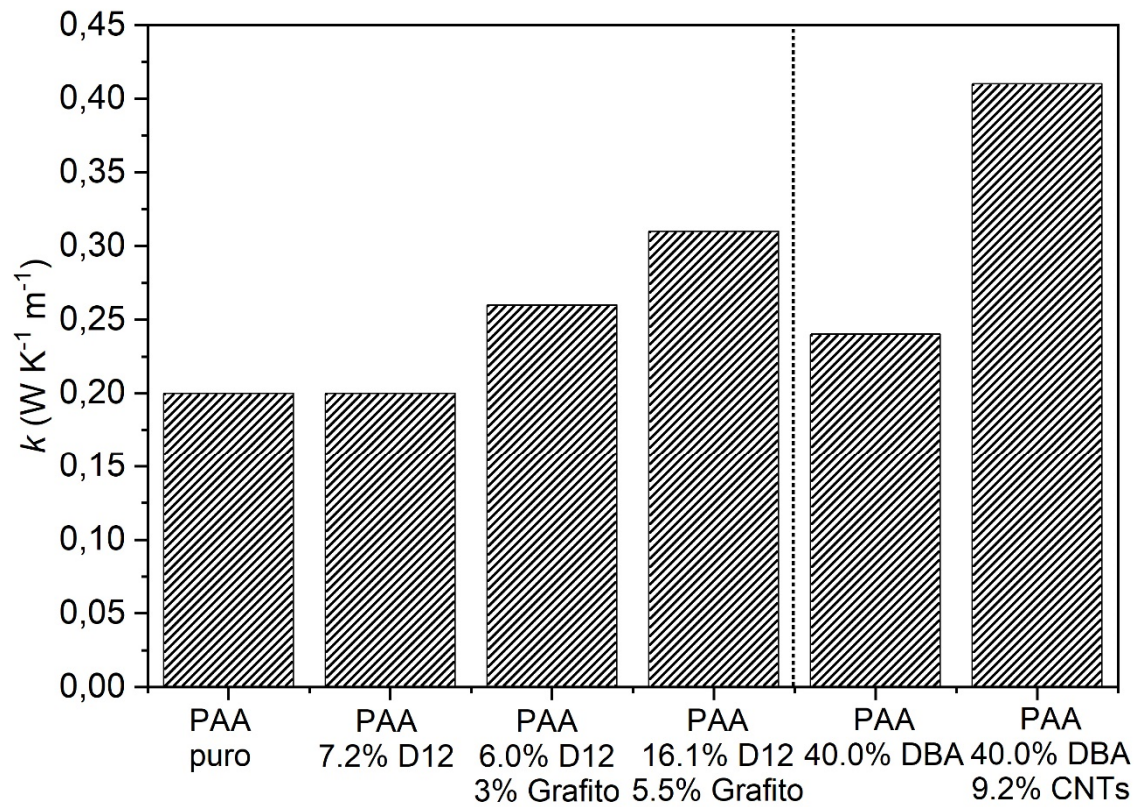


Figura 1

**Figura 2**

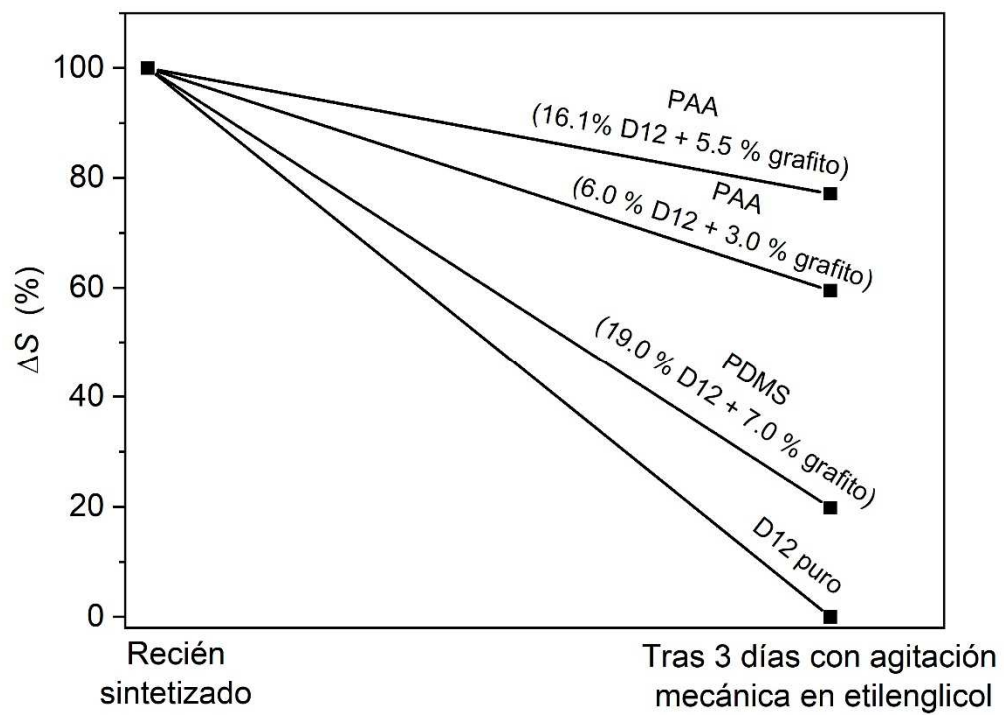


Figura 3

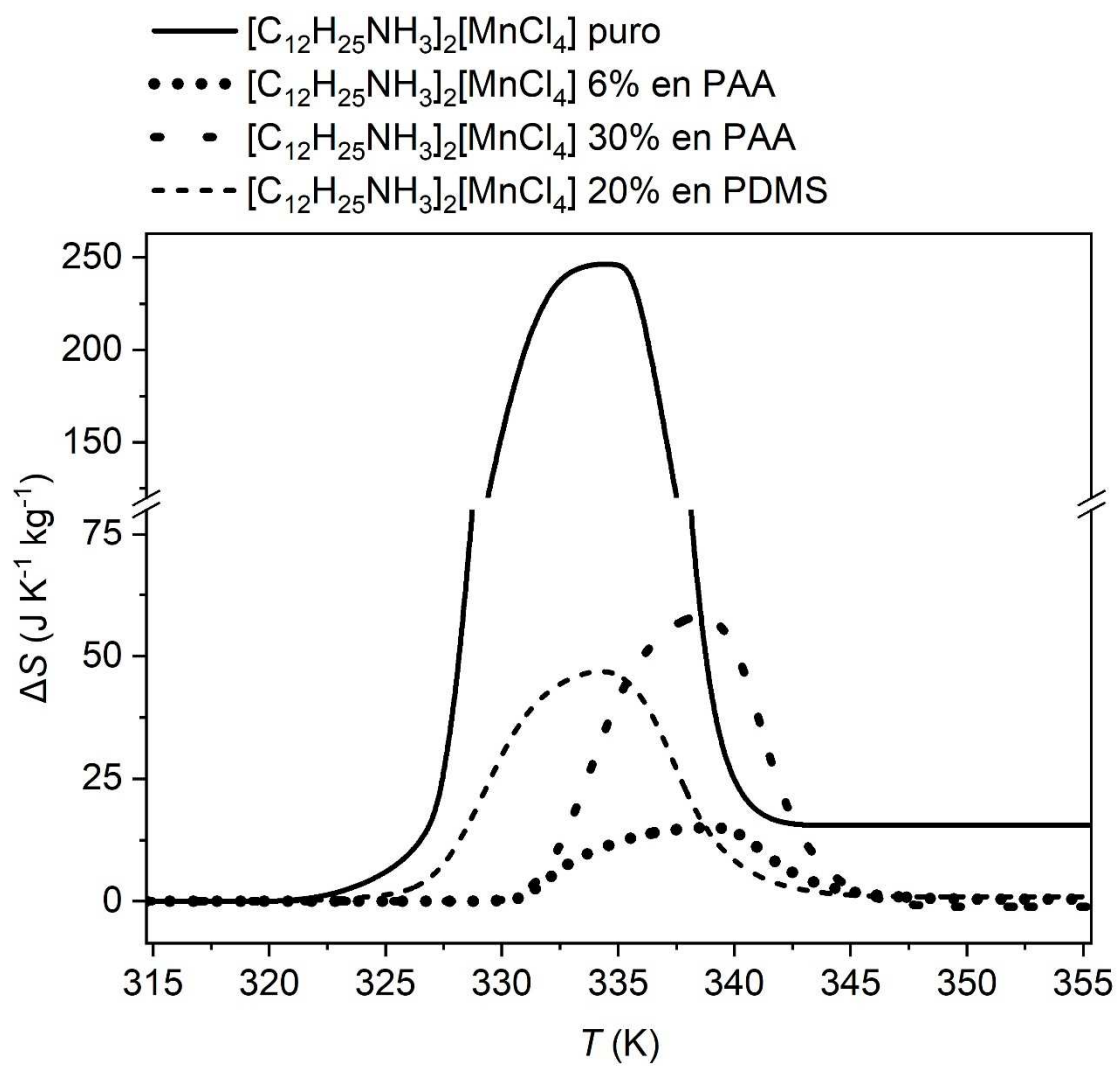


Figura 4

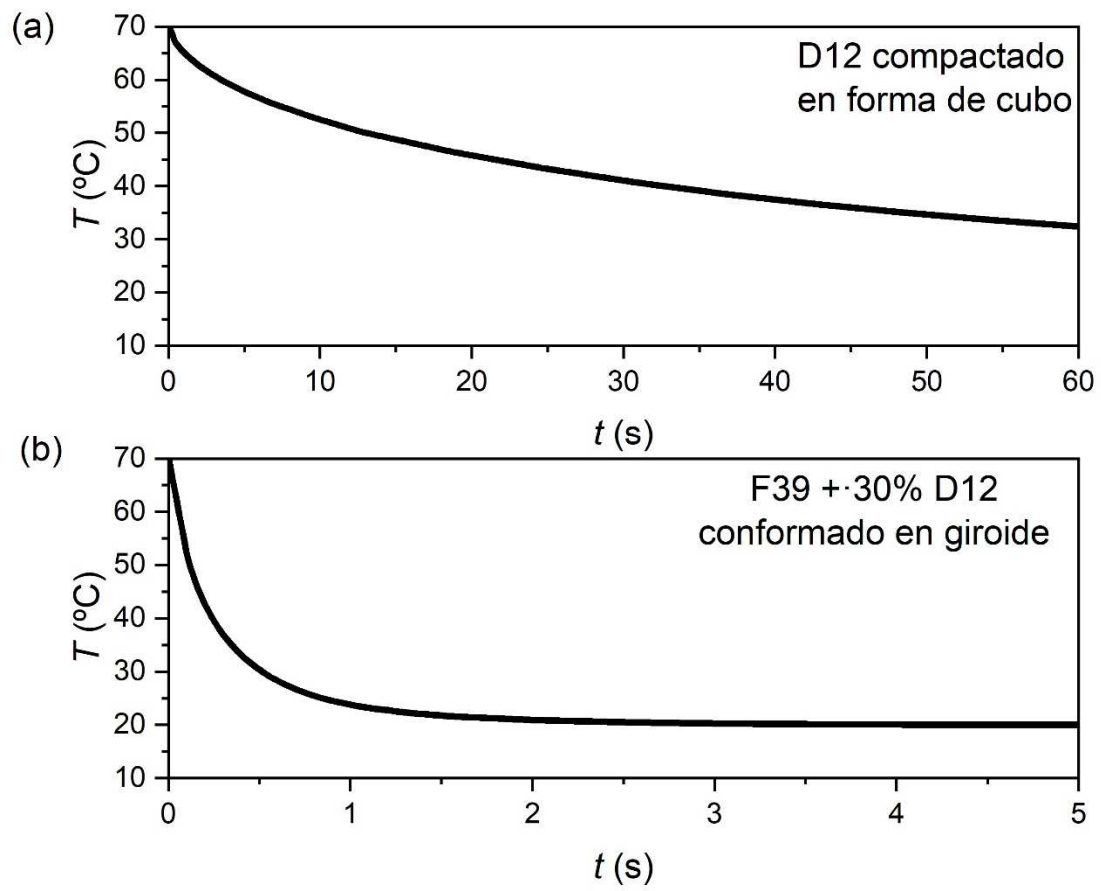


Figura 5

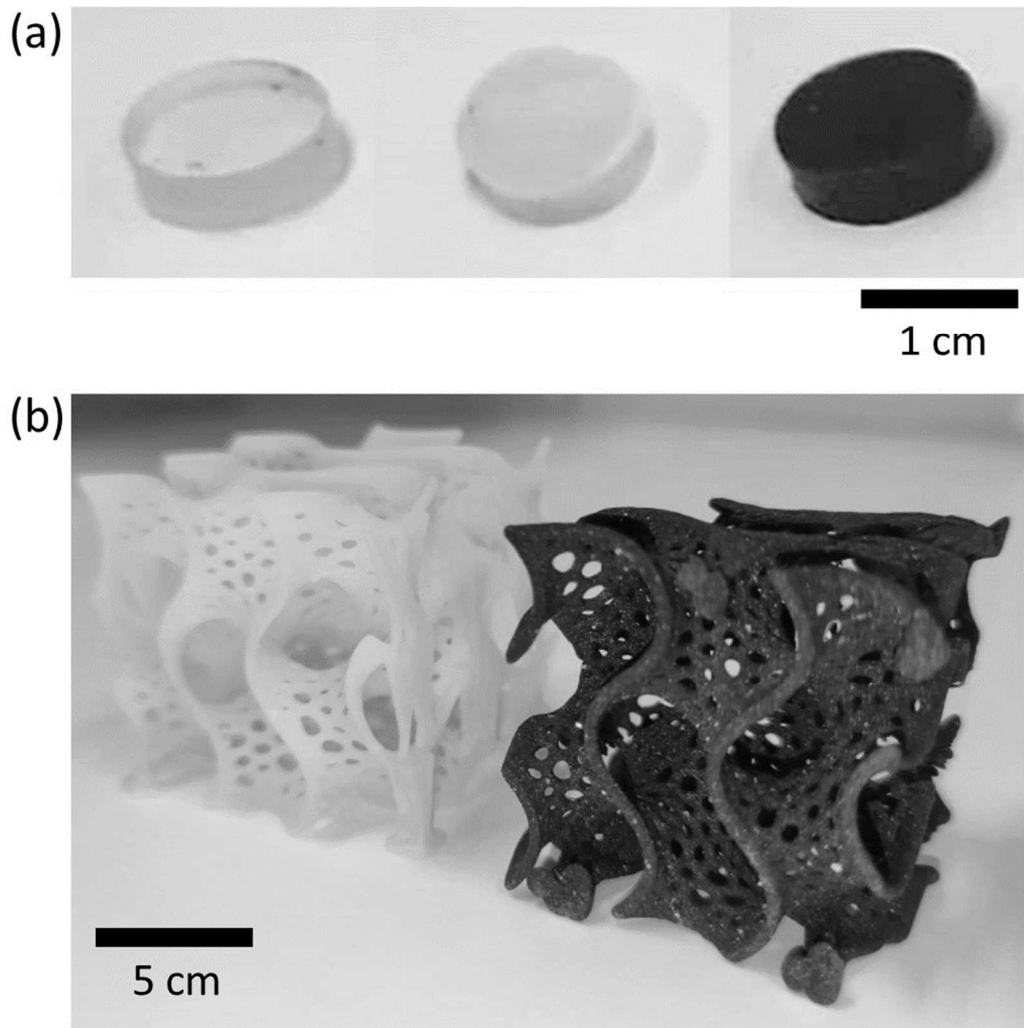


Figura 6



21 N.º solicitud: 202530175
22 Fecha de presentación de la solicitud: 03.03.2025
32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl. : C09K5/00 (2006.01)
F28D20/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2024081374 A1 (HARVARD COLLEGE) 18/04/2024, resumen, págs. 1, 7, 8, 23, 24, 27, 31.	1-18
A	WO 2023012393 A1 (UNIV CORUNA) 09/02/2023, resumen de la base de datos DOCDB. Recuperado de AbS.	1-18
A	US 11230656 B2 (CAMBRIDGE ENTPR LTD et al.) 25/01/2022, resumen de la base de datos DOCDB. Recuperado de AbS.	1-18
A	ES 2711048 A1 (UNIV CORUNA) 29/04/2019, resumen de la base de datos DOCDB. Recuperado de AbS.	1-18

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:

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

C09K, F28D

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

AbS colección patentes, AbS colección literatura no patente, INVENES/LATIPAT