(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 875 432**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **04 52079**

(51) Int Cl[8] : **B 32 B 5/18** (2006.01), F 28 D 20/02, F 28 F 13/00, 21/00, C 08 J 9/32

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 17.09.04.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 24.03.06 Bulletin 06/12.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** GUERET VINCENT et PULLUMBI PLUTON.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :**

(54) MATRICE POREUSE SOLIDE CONTENANT UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE MICROENCAPSULE.

(57) Un procédé de fabrication d'un matériau composite à densité de stockage et conductivité thermiques élevées, dans lequel on incorpore dans le réseau poreux d'une matrice continue à forte conductivité thermique, au moins un matériau à changement de phase (MCP) microencapsulé se présentant sous forme de microcapsules polymériques de diamètres compris entre 0,5 µm et 50 µm contenant au moins un matériau à changement de phase. Matrice poreuse susceptible d'être obtenue par le procédé; structure comprenant une telle matrice et utilisation d'une telle structure pour réaliser un échange thermique entre un fluide caloporteur et ladite structure, notamment en procédé PSA, TSA, VSA ou SERP.

FR 2 875 432 - A1

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite à densité de stockage et conductivité thermiques élevées, et un tel matériau utilisable en procédé de type PSA, VSA, TSA ou SERP (SERP pour Sorption Enhanced Reaction Process = procédé de réaction 'sorption' améliorée)

Il est connu que les matériaux à changement de phase (MCP) agissent comme des puits thermiques à leur température de changement de phase.

Les MCP peuvent être organiques, telles que les paraffines et les silicones, ou inorganiques, tels les sels hydratés et les alliages métalliques.

La capacité d'absorption de chaleur d'un MCP est d'autant plus grande que sa chaleur latente est élevée. Les paraffines ont une chaleur latente généralement inférieure à celles des sels hydratés. Pourtant, elles sont souvent préférentiellement utilisées comme MCP car elles présentent un certain nombre d'avantages, tels que réversiblité du changement de phase, stabilité chimique, température définie de changement de phase, possiblité d'encapsulation, faible coût, large plage de température selon le nombre d'atomes de carbone et la structure de la molécule, toxicité limitée.

Cependant, un inconvénient des paraffines est leur faible conductivité thermique qui est de l'ordre de 0.1 ou 0.2 W/m/K selon que la paraffine est à l'état solide ou liquide.

Cet inconvénient constitue une limitation majeure dès que les applications du MCP concernent des systèmes soumis à des échanges thermiques rapides, de temps caractéristiques compris entre quelques secondes et quelques minutes.

Pour tenter d'y remédier, il a été proposé de combiner le MCP avec un matériau conducteur, ce qui consiste par exemple à imprégner les pores d'une matrice continue à forte conductivité thermique, tels les nids d'abeille, mousses, treillis, tissu métallique ou carboné, ou encore fibres continues de carbone, avec le MCP, ce qui permet d'atteindre des conductivités supérieures à celles obtenue précédemment, principalement du fait de la constitution d'un réseau conducteur continu.

Ainsi, le document US-A-6,399,149 propose de remplir les pores d'une mousse de carbone (pitch-derived) avec le MCP. La mousse de carbone est fermée par des parois métalliques ou carbonées.

Cependant, l'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite la fabrication préalable d'une mousse de carbone avec des dimensions spécifiques. D'autre part, l'usinage d'une mousse de carbone n'est pas aisé, surtout si des tranches inférieures au centimètre sont requises. Enfin, si la mousse de carbone se brise à l'intérieur du dispositif, la conduction thermique n'est plus assurée et il faut démonter le système.

La solution consistant à imprégner des fibres carbonées poreuses par des MCP est, quant à elle, limitée par la quantité de MCP logeable car les MCP ne sont retenus dans les pores des fibres que par des forces de capillarité. L'ensemble comporte donc des volumes morts ne contenant pas de MCP.

En définitive, les solutions ci-dessus ne sont pas idéales et présentent toutes des limites au plan industriel.

La présente invention se propose dès lors de pallier ces limitations et inconvénients en proposant un procédé amélioré de fabrication d'un matériau composite à densité de stockage et conductivité thermiques élevées, ainsi qu'un tel matériau composite.

La solution de l'invention est alors un procédé de fabrication d'un matériau composite à densité de stockage et conductivité thermiques élevées, dans lequel on incorpore dans le réseau poreux d'une matrice continue à forte conductivité thermique, au moins un matériau à changement de phase (MCP) microencapsulé se présentant sous forme de microcapsules polymériques de diamètres compris entre 0.5 µm et 50 µm contenant au moins un matériau à changement de phase.

Dans le cadre de l'invention, on appelle « matrice continue à forte conductivité thermique », une matrice composé d'un materiaux possédant une conductivité thermique propre élevée (supérieure à 200 W/m/K) qui en fonction de sa porosité (75 à 90%) peut avoir une conductivité thermique supérieure à 10 W/m/K .

Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- les microcapsules de MPC ont un diamètre compris entre 1 et 10 µm.
- la matrice continue à forte conductivité thermique est une mousse.
- la matrice continue à forte conductivité thermique est choisie parmi les mousses céramiques, métalliques ou carbonées.
- la matrice est agencée entre au moins deux feuilles métalliques.
- le MCP est choisi parmi les paraffines, les acides gras, les composés azotés, les composés oxygénés (alcool ou acides), les phényles et les sels hydratés.

L'invention concerne aussi une matrice poreuse comprenant des microencapsules polymériques contenant au moins un matériau à changement de phase (MCP) et ayant un diamètre compris entre 0,5 µm et 50 µm, susceptible d'être obtenu par le procédé de fabrication de l'invention.

De préférence, la matrice est choisie parmi les mousses céramiques, métalliques ou carbonées.

L'invention porte aussi sur une structure comprenant une matrice selon l'invention agencée entre au moins deux plaques métalliques, ainsi que sur l'utilisation d'une structure selon l'invention pour réaliser un échange thermique entre un fluide caloporteur et ladite structure.

En d'autres termes, contrairement à ce que propose le document US-A-6,399,149, à savoir une introduction directe du MPC dans une matrice continue à forte conductivité thermique, la solution de l'invention est basée sur une incorporation de MCP sous forme microencapsulée dans la matrice.

En effet, le fait d'utiliser un MPC microencapsulé permet de passer outre les limitations de l'enseignement du document US-A-6,399,149.

Plus précisément, la technique de microencapsulation, le MCP est inséré dans des microsphères polymériques, de mélamine formaldéhyde ou d'acrylique par exemple, de diamètre compris entre 0,5 µm et 50 µm. A ces échelles, la conductivité thermique à travers la coque polymère et le MCP est très bonne. Les MCP microencapsulés ainsi obtenus se présentent sous la forme d'une poudre micronique particulièrement facile à manipuler et à mettre en œuvre. La micro-

encapsulation permet d'augmenter la surface d'échange du MCP avec le milieu extérieur et d'améliorer ainsi la cinétique thermique.

Les mousses contenant des MCP microencapsulés selon l'invention sont utilisables dans des applications impliquant des variations rapides de température, c'est-à-dire comprises entre 5 secondes et 10 minutes, notamment en procédés VSA, PSA, TSA ou SERP pour la séparation ou la purification des gaz.

L'invention va être expliquée plus en détail en références aux figures annexées.

La figure 1 représente des vues grossies d'une mousse poreuse métallique selon l'invention, laquelle incorpore, dans son réseau poreux, un matériau à changement de phase (MCP) microencapsulé se présentant sous forme de microcapsules polymériques de diamètres compris entre 0.5 µm et 50 µm, typiquement entre 2 et 10 µm, contenant ledit matériau à changement de phase, par exemple les paraffines et les silicones.

La mousse peut être, selon le cas, de nature métallique, céramique ou carbonée et est préférentiellement agencée, c'est-à-dire prise « en sandwich », entre deux feuilles ou plaques métalliques, comme visible sur la figure 2.

Il existe plusieurs manières de fabriquer une matrice selon l'invention.

Une première méthode schématisée sur la Figure 3 consiste à remplir ou à incorporer aux espaces vides, c'est-à-dire au réseau poreux, d'une matrice 1 métallique ou carbonée agencée entre deux plaques métalliques 2, le MCP microencapsulé lequel y est introduit sous forme d'une solution 3 de MCP microencapsulé. La structure formée par la matrice 1 et les plaques 2 est posée sur un filtre ayant des pores de 1 µm, lequel sert à arrêter les microcapsules contenant le MCP et à les retenir dans la matrice continue à forte conductivité thermique.

Une autre méthode repose sur l'incorporation du MCP microencapsulé dans une mousse polymérique, tel du polyurétane expansé avec distribution de tailles de pores contrôlées, suivie d'un dépôt électrolytique de métal sur la mousse polymérique.

La mousse de l'invention peut être utilisée dans des systèmes impliquant des cycles de température rapides (entre 5 s et 10 min) tels les procédés VSA, PSA ou TSA pour la séparation ou la purification des gaz, par lesquelles sont produits un ou plusieurs composés parmi O_2, H_2, CO_2, Ar, N_2..., à partir de l'air, d'un mélange H_2/CO, d'un syngas, d'un gaz résiduel de combustion par exemple, par adsorption sélective de N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O, d'hydrocarbures saturés ou insaturés, de composés sulfurés ou d'oxydes d'azote ; ou encore les procédés SERP.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau composite à densité de stockage et conductivité thermiques élevées, dans lequel on incorpore dans le réseau poreux d'une matrice continue à forte conductivité thermique, au moins un matériau à changement de phase (MCP) microencapsulé se présentant sous forme de microcapsules polymériques de diamètres compris entre 0,5 μm et 50 μm contenant au moins un matériau à changement de phase.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les microcapsules de MPC ont un diamètre compris entre 1 et 10 μm.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la matrice continue à forte conductivité thermique est une mousse.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la matrice continue à forte conductivité thermique est choisie parmi les mousses céramiques, métalliques ou carbonées.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matrice est agencée entre au moins deux feuilles métalliques.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 , caractérisé en ce que le MCP est choisi parmi les paraffines, les acides gras, les composés azotés, les composés oxygénés (alcool ou acides), les phényles et les sels hydratés.

7. Matrice poreuse comprenant des microencapsules polymériques contenant au moins un matériau à changement de phase (MCP) et ayant un diamètre compris entre 0,5 μm et 50 μm, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Matrice selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'elle est choisie parmi les mousses céramiques, métalliques ou carbonées.

9. Structure comprenant une matrice selon l'une des revendications 7 ou 8 agencée entre au moins deux plaques métalliques.

10. Utilisation d'une structure selon la revendication 9 pour réaliser un échange thermique entre un fluide caloporteur et ladite structure.

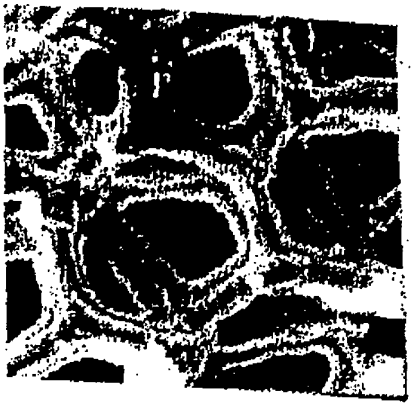

FIG.1

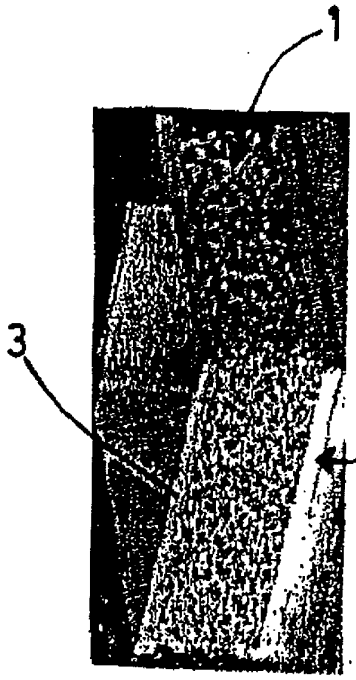

FIG.2

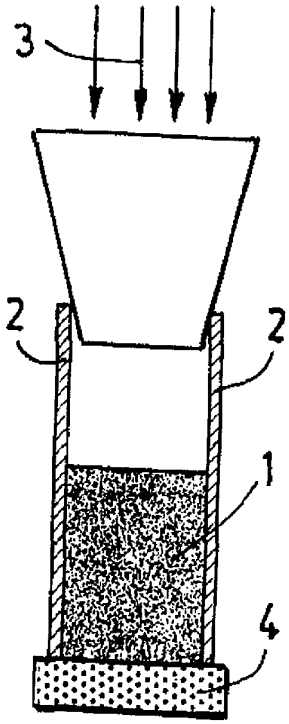

FIG.3

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 656024
FR 0452079

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 6 270 836 B1 (HOLMAN MARK E) 7 août 2001 (2001-08-07) * revendications 1-5,8,9,17 * -----	1,3,6,7	F28F13/00 B32B33/00 B32B31/00 F28F21/00
X	US 5 677 048 A (PUSHAW ET AL) 14 octobre 1997 (1997-10-14) * colonne 4, ligne 57 - colonne 5, ligne 2 * * exemple I * -----	1-3,6,7	B32B15/00 F28D20/02 B32B5/18
X	US 2002/054964 A1 (HARTMANN MARK H) 9 mai 2002 (2002-05-09) * alinéa [0039] - alinéa [0043] * * figures 1,2 * -----	1-3,6,7	
D,A	US 6 399 149 B1 (KLETT JAMES W ET AL) 4 juin 2002 (2002-06-04) * le document en entier * -----	1-10	
A	US 5 290 904 A (COLVIN ET AL) 1 mars 1994 (1994-03-01) * le document en entier * -----	1,5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C09K F28D B32B
A	US 4 572 864 A (BENSON ET AL) 25 février 1986 (1986-02-25) * revendications; figure 1 * -----	1,5	
A	US 5 435 376 A (HART ET AL) 25 juillet 1995 (1995-07-25) * le document en entier * -----	1,2,6,7	
A	DE 100 19 931 C1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 8 novembre 2001 (2001-11-08) * le document en entier * -----	1,3,4, 6-8	
	-/--		

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
22 juin 2005	Puetz, C

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 656024
FR 0452079

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DE 102 18 977 A1 (MERCK PATENT GMBH) 6 novembre 2003 (2003-11-06) * revendications 1,18; exemple 3 *	1,6,7	
A	EP 0 623 662 A (MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD) 9 novembre 1994 (1994-11-09) * le document en entier *	1,7	
A	CH 692 574 A (SCHOELLER-TEXTIL AG) 15 août 2002 (2002-08-15) * revendications *	1,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
22 juin 2005	Puetz, C

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0452079 FA 656024

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22-06-2005
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6270836	B1	07-08-2001	US	6099894 A	08-08-2000
			AT	288319 T	15-02-2005
			AU	5001599 A	21-02-2000
			DE	69923566 D1	10-03-2005
			EP	1100342 A1	23-05-2001
			JP	2002521186 T	16-07-2002
			WO	0005970 A1	10-02-2000
			US	6171647 B1	09-01-2001
US 5677048	A	14-10-1997	JP	3244451 B2	07-01-2002
			JP	10305507 A	17-11-1998
			WO	9846669 A1	22-10-1998
			EP	0981576 A1	01-03-2000
			US	5955188 A	21-09-1999
			US	5851338 A	22-12-1998
			CA	2287488 A1	22-10-1998
			DE	981576 T1	14-09-2000
US 2002054964	A1	09-05-2002	TW	587110 B	11-05-2004
			AU	9464201 A	02-04-2002
			WO	0224830 A2	28-03-2002
US 6399149	B1	04-06-2002	US	6037032 A	14-03-2000
			US	6033506 A	07-03-2000
			US	6261485 B1	17-07-2001
			US	6387343 B1	14-05-2002
			AU	762170 B2	19-06-2003
			AU	3742699 A	30-12-1999
			BR	9911000 A	20-02-2001
			CA	2334583 A1	16-12-1999
			EP	1165457 A1	02-01-2002
			JP	2002530615 T	17-09-2002
			NZ	508568 A	30-05-2003
			US	2003115753 A1	26-06-2003
			WO	9964223 A1	16-12-1999
			US	2003000486 A1	02-01-2003
			US	2003017100 A1	23-01-2003
			US	2003017101 A1	23-01-2003
			US	2003015811 A1	23-01-2003
			US	6780505 B1	24-08-2004
			AT	268743 T	15-06-2004
			AU	757545 B2	27-02-2003
			AU	8687998 A	22-03-1999
			BR	9811430 A	22-08-2000
			CA	2302172 A1	11-03-1999
			DE	69824428 D1	15-07-2004

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0452079 FA 656024

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22-06-2005
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6399149	B1		DE	69824428 T2	09-06-2005
			EP	1017649 A1	12-07-2000
			JP	2001514154 T	11-09-2001
			NZ	503050 A	26-07-2002
			WO	9911585 A1	11-03-1999
			US	2003129120 A1	10-07-2003
			US	2001049020 A1	06-12-2001
			AU	9294998 A	22-03-1999
			WO	9911586 A2	11-03-1999
US 5290904	A	01-03-1994	AUCUN		
US 4572864	A	25-02-1986	CA	1290566 C	15-10-1991
			FR	2575757 A1	11-07-1986
			JP	61163984 A	24-07-1986
US 5435376	A	25-07-1995	AUCUN		
DE 10019931	C1	08-11-2001	AUCUN		
DE 10218977	A1	06-11-2003	AU	2003219120 A1	17-11-2003
			WO	03093391 A1	13-11-2003
EP 0623662	A	09-11-1994	JP	5237368 A	17-09-1993
			US	5456852 A	10-10-1995
			EP	0623662 A1	09-11-1994
			DE	69315561 D1	15-01-1998
			DE	69315561 T2	16-04-1998
CH 692574	A	15-08-2002	CH	692574 A5	15-08-2002
			WO	02095314 A1	28-11-2002
			EP	1387995 A1	11-02-2004
			JP	2004519369 T	02-07-2004

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82